

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

UNIDAD DE POSGRADO

**Estudio de la síntesis de la fase cristalina ω -Al₇Cu₂Fe y el
efecto de la nanoestructuración sobre sus propiedades
estructurales y magnéticas**

TESIS

**Para optar el Grado Académico de Magister en Física con mención en
Física del Estado Sólido**

AUTOR

Milida Zarella Pinto Vergara

Lima – Perú

2013

Índice general

Resumen	XVII
Abstract	XIX
1. Introducción	1
2. Estructuras cristalinas, amorfas y nanoestructuradas	5
2.1. Cristales periódicos	5
2.2. Cristales aperiódicos	10
2.3. Sistemas amorfos	13
2.4. Sistemas nanoestructurados	14
3. Sistema cristalino ω-Al_7Cu_2Fe	17
3.1. Región estequiométrica	17
3.2. Modelo estructural	19
3.2.1. Sistema cristalino ω - Al_7Cu_2Fe	19
3.2.2. Cuasicristal i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$	20
3.3. Propiedades magnéticas	22
4. Detalles experimentales	23
4.1. Síntesis del sólido: técnica de horno de arco	23
4.2. Nanoestructuración: técnica de molienda mecánica	24
4.3. Técnicas de caracterización	26
4.3.1. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersada	26
4.3.2. Difracción de rayos X	28
4.3.3. Espectroscopía Mössbauer de transmisión	30
4.3.4. Magnetometría de muestra vibrante	34

5. Resultados y discusión	37
5.1. Caracterización de la muestra sólida	37
5.1.1. Microscopía electrónica de barrido	37
5.1.2. Difracción de rayos X	39
5.1.3. Espectroscopía Mössbauer de transmisión	42
5.1.4. Magnetometría de muestra vibrante	43
5.2. Caracterización de la muestra nanoestructurada	45
5.2.1. Microscopía electrónica de barrido	45
5.2.2. Difracción de rayos X	46
5.2.3. Espectroscopía Mössbauer de transmisión	49
5.2.4. Magnetometría de muestra vibrante	51
5.3. Comparación entre los cristales periódico y aperiódico	55
5.3.1. Fases presentes en las muestras sólidas antes y después del tratamiento térmico	55
5.3.2. Muestra nanoestructurada	56
5.4. Modelo microscópico del cristal nanoestructurado	61
6. Conclusiones y perspectivas	63
6.1. Conclusiones	63
6.2. Perspectivas	64
A. Determinación de la temperatura ideal en la formación de la fase ω-Al_7Cu_2Fe	67
B. Resultados del proceso de síntesis y de molienda de las muestras de la serie B	69
B.1. Difracción de rayos X	69
B.1.1. Muestras antes y después del tratamiento térmico	69
B.1.2. Muestras nanoestructuradas	70
B.2. Espectroscopia Mössbauer de transmisión	72
B.2.1. Muestras antes y después del tratamiento térmico	72
B.2.2. Muestras nanoestructuradas	72
C. Refinamiento Rietveld de las muestras sintetizadas y nanoestructuradas	75
C.1. Muestra antes del tratamiento térmico	75
C.2. Muestras nanoestructuradas	75
D. Complementos de los detalles experimentales	85
D.1. Proceso de síntesis	85

ÍNDICE GENERAL	VII
D.2. Proceso de nanoestructuración	87
Bibliografía	89
Agradecimientos	95

Índice de figuras

2.1.	Celda unidad con parámetros de red a , b , c , α , β y γ .	7
2.2.	Las catorce redes de Bravais.	9
2.3.	Secuencia aperiódica de largo alcance.	11
2.4.	Diagrama molecular de (SiO_2) , el lado izquierdo pertenece al cuarzo en estado cristalino y muestra el orden de largo alcance. El lado derecho pertenece al vidrio en estado amorfo y muestra el orden a corto alcance. (Imagen tomada de la tesis de licenciatura de J. Medina [Medina 10]).	14
3.1.	Diagrama de fases esquemático de la aleación $AlCuFe$ que muestra las posibles fases a obtener al variar la temperatura ($^{\circ}C$) y el porcentaje de concentración de los elementos constituyentes. (Imagen basada en la referencia [Faudot 91]).	19
3.2.	(a) Vista esquemática de la celda unitaria de la fase cristalina $\omega-Al_7Cu_2Fe$. Además se muestran vistas esquemáticas de la celda mostrada en (a) desde el plano (001) (b) y, del plano (100) (c). Las imágenes fueron obtenidas empleando el <i>Software on line</i> del sitio <i>web</i> [Web site 1].	20
3.3.	(a) Vista esquemática de la celda unitaria del aproximante 1/1 $Al-Cu-Fe$ con 128 átomos (modelo de Cockayne original): 80 de Al , 32 de Cu y 16 de Fe . (b) <i>cluster</i> de Bergman con un átomo de Cu en el centro rodeado de 7 átomos de Fe y 25 de Al .	21
4.1.	Secuencia de los materiales y herramientas usadas para la obtención de las muestras: (1) polvos elementales, (2) prensa hidráulica, (3) pastillas de aluminio, cobre e hierro, (4) equipo de horno de arco y (5) esferas obtenida después de la técnica de horno de arco.	25
4.2.	(1) Contenedor y billas de acero inoxidable, (2) cámara de vacío y (3) molino vibratorio de alta energía SPEX 8000.	26
4.3.	Microscopio electrónico de barrido modelo FEI Quanta 200.	27

4.4.	Esquema geométrico del proceso de difracción de rayos X en redes cristalinas. Los rayos X son difractados por planos paralelos, separados entre sí una distancia d	29
4.5.	Difractómetro Bruker D8 Focus.	30
4.6.	Corrimiento de las líneas de emisión y de absorción	32
4.7.	Espectro Mössbauer de transmisión en función del corrimiento Doppler	33
4.8.	Arreglo experimental del espectrómetro Mössbauer.	34
4.9.	Disposición esquemática de la dirección de desplazamiento de la muestra y la ubicación de las bobinas en el magnetómetro de muestra vibrante.	35
4.10.	Magnetómetro de muestra vibrante Versa-Lab modelo Quantum Design.	36
5.1.	(Izquierda) micrografía MEB de la fase ω - $AlCuFe$ de la muestra tratada térmica- mente. (Derecha): análisis químico de las regiones I y II encerradas por los círculos blancos en el lado izquierdo.	38
5.2.	Micrografías MEB de la aleación $AlCuFe$ tomadas a diferentes aumentos (a) 5000x y (b) 10000x	39
5.3.	Difractograma de la aleación $AlCuFe$ (serie A) antes de ser tratada térmica- mente. Se indican las fases presentes en la muestra.	40
5.4.	Difractogramas de la aleación $AlCuFe$ luego del tratamiento térmico. En la parte superior se observa la presencia de la fase- ω pura y debajo la fase- ω contienien- do un pequeño remanente de Al . Los índices de Miller (de color azul) fueron extraídos por medio del <i>Software</i> PCPDFWIN empleando el PDF Nro 65-1685.	41
5.5.	Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra antes de ser trata- da térmicamente (serie A). A la derecha se muestra la distribución de los des- doblamiento cuadrupolares $P(\Delta)$	42
5.6.	Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra tratada térmicamente (serie A). A la derecha se muestra la distribución de los desdoblamiento cuadrupo- lares $P(\Delta)$	43
5.7.	Curva de magnetización de la muestra (serie A) antes y después del tratamiento térmico. Además, se ha insertado una ampliación de los resultados alrededor del campo cero para mostrar que se tiene efectivamente una curva de histéresis.	44
5.8.	Micrografías de la fase ω - $AlCuFe$ (a) muestra a cero horas de molienda y (b) muestra molida durante cinco horas (imágenes tomadas a las mismas condiciones experimentales). Aumento de 10000x.	45
5.9.	Difractogramas de la fase ω - $AlCuFe$ sometida al proceso de nanoestructuración por molienda mecánica (serie A). En cada difractograma se indica el tiempo de molienda respectivo.	47

5.10. Evolución del tamaño de grano promedio $\langle D \rangle$ en función del tiempo de molien- da. Cada tipo de símbolo corresponde a cada serie (A y B) y la línea roja indica el ajuste $\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle + a_1 t^{\alpha_1}$ con los valores $\langle D_0 \rangle = 82,006 \text{ nm}$, $a_1 = 54,403$ $\text{nm} \cdot \text{h}^{-0,084}$ y $\alpha_1 = 0,084$	48
5.11. Espectros Mössbauer de la fase $\omega\text{-AlCuFe}$ molida a diferentes tiempos (indica- dos en cada panel). Las curvas de la derecha corresponden a las distribuciones de desdoblamiento cuadrupolar $P(\Delta)$	49
5.12. Evolución de los parámetros hiperfinos de la fase $\omega\text{-AlCuFe}$ correspondiente a las series A y B en función del tamaño de grano promedio (izquierda) y del tiempo de molienda (derecha). Las líneas sólidas rojas corresponden al ajuste tipo ley de potencia indicado en el texto.	51
5.13. Curvas de magnetización $M(H)$, a diferentes tiempos de molienda, correspon- dientes a la serie A. Se ha insertado la gráfica ampliada alrededor del campo magnético nulo. Allí se puede ver con mayor detalle la curva de histéresis que presentan estas muestras.	52
5.14. Evolución de los parámetros magnéticos de la fase $\omega\text{-AlCuFe}$ correspondiente a la serie A, en función del tamaño de grano promedio (izquierda) y del tiempo de molienda (derecha). Las líneas sólidas rojas corresponden al ajuste tipo ley de potencia indicado en el texto.	54
5.15. Curvas de ajuste tipo ley de potencias para el tamaño de grano de la fase $\omega\text{-}$ $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (línea sólida roja) y a la fase cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (línea sólida azul). Se puede notar dos zonas (regiones I y II) donde la velocidad de reducción del tamaño de grano con el tiempo de molienda es diferente para cada fase.	58
5.16. Curvas de ajuste tipo ley de potencias de los parámetros hiperfinos de la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (línea sólida roja) y a la fase cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (línea sólida azul). Se nota que en todos los casos los parámetros hiperfinos correspon- dientes a la fase cuasicristalina son mayores que aquellos correspondientes a la fase ω	59
5.17. Curvas de ajuste tipo ley de potencias de los parámetros magnéticos M_s , M_r y H_c correspondientes a la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (línea sólida roja) y a la fase cuasi- cristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (línea sólida azul).	60

5.18. Modelo esquemático propuesto para explicar el comportamiento de las fases nanoestructuradas del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y del cristal $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Similar a la descripción indicada en la referencia [Pillaca 13] para la fase i , en el caso de la fase ω (presentada en este trabajo) tenemos: (a) un monocristal ideal con comportamiento diamagnético y las muestras (b) a cero horas de molienda (obtenida por horno de arco y tratamientos térmicos); (c) a tres y (d) a cinco horas de molienda (muestras nanoestructuradas) que ya presentan un comportamiento ferromagnético débil debido al crecimiento de las regiones intersticiales con carácter magnético.	61
A.1. Difractogramas de la aleación AlCuFe luego del tratamiento térmico a temperaturas de 600°C (línea roja) y 700°C (línea verde) durante 48 horas.	68
B.1. Difractograma de la aleación AlCuFe (serie B) antes de ser tratada térmicamente. Se indican las fases presentes en la muestra.	70
B.2. Difractograma de la aleación AlCuFe luego del tratamiento térmico (serie B). Se observa la presencia de la fase- ω conteniendo un pequeño remanente de Al	70
B.3. Difractogramas de la fase $\omega\text{-AlCuFe}$ (serie B) sometida al proceso de nanoestructuración por molienda mecánica. En cada difractograma se indica el tiempo de molienda respectivo.	71
B.4. Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras (a) antes del tratamiento térmico y (b) después de tratarlas térmicamente pertenecientes a la serie B. A la derecha de cada caso se muestra la distribución de los desdoblamientos cuadrupolares $P(\Delta)$	72
B.5. Espectros Mössbauer de la fase $\omega - \text{AlCuFe}$ (serie B) molida a diferentes tiempos (indicados en cada panel). Las curvas de la derecha corresponden a las distribuciones de desdoblamientos cuadrupolar $P(\Delta)$	73
C.1. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase AlCuFe antes del tratamiento térmico. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.	76
C.2. Vista esquemática de las celdas unitarias de las fases cristalinas presentes antes del tratamiento térmico. (a) fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, (b) fase $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$, (c) fase $\eta\text{-AlCu}$ y (d) Al . Las imágenes fueron obtenidas empleando el <i>Software on line</i> del sitio <i>web</i> [Web site 1].	77

C.3. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra luego del tratamiento térmico. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.	78
C.4. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 30 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.	78
C.5. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 60 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.	79
C.6. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 120 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.	79
C.7. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 150 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.	80
C.8. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 180 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.	80
C.9. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 210 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.	81

- C.10. Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 240 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha. 81
- C.11. Difractograma experimental y calculado de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 300 minutos. 82

Índice de cuadros

2.1. Parámetros de red de los siete sistemas cristalinos periódicos.	8
2.2. Ejemplos de algunas aleaciones cuasicristalinas que exhiben simetrías icosaedrales, octogonales, decagonales y dodecagonales [Huttunen 04].	12
3.1. En este cuadro se indican las fases binarias, ternarias más importantes y sus estructuras en el sistema $AlCuFe$ [Huttunen 04].	18
3.2. Datos cristalográficos pertenecientes a la celda unitaria de la fase $\omega-Al_7Cu_2Fe$. (Información tomada de las fichas cristalográficas ICSD con Nro de PDF: 65-1685).	20
5.1. Porcentaje en peso (Wt. %) y atómico (At. %) de los elementos constituyentes Al, Cu, Fe y fórmula estequiométrica de las regiones.	38
5.2. Porcentaje de la presencia de las fases cristalinas metaestables $\lambda-Al_{13}Fe_4$, $\theta-Al_2Cu$, $\eta-AlCu$ y Al en la muestra sintetizada antes de ser tratada térmicamente, obtenido mediante refinamiento Rietveld.	40
5.3. Fórmulas estequiométricas de las muestras a cero y cinco horas de molienda obtenido de las medidas de análisis químico a las muestras que se observan en la figura 5.8.	46
5.4. Tamaño de grano promedio $\langle D \rangle$ de la fase $\omega-AlCuFe$ durante el proceso de nanoestructuración. Para este cálculo se ha considerado el pico de difracción (214) y la fórmula de Debye Scherrer.	48
5.5. Parámetros hiperfinos $\langle \delta \rangle$ y $\langle \Delta \rangle$ de la fase $\omega-AlCuFe$ durante el proceso de nanoestructuración. Los valores del corrimiento isomérico están referidos al $\alpha-Fe$	50
5.6. Coeficientes del ajuste con ley de potencia de los parámetros hiperfinos de la fase $\omega-AlCuFe$ en función del tiempo de molienda ($i = 1$) y del tamaño de grano promedio ($i = 2$)	52
5.7. Valores de la magnetización de saturación M_s , magnetización de remanencia M_r y el campo coercitivo H_c de las muestras nanoestructuradas $\omega-Al_7Cu_2Fe$ correspondientes a la serie A.	53

5.8. Coeficientes del ajuste con ley de potencia de los parámetros magnéticos de la fase ω - $AlCuFe$ en función del tiempo de molienda ($i = 1$) y del tamaño de grano promedio ($i = 2$)	55
5.9. Fases espurias presentes en las muestras antes del tratamiento térmico para ambos sistemas estudiados.	56
5.10. Tamaños de grano promedio $\langle D \rangle$ de las muestras pertenecientes a las fases ω e i en el proceso de nanoestructuración.	57
5.11. Parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico $\langle \delta \rangle$ y desdoblamiento cuadrupolar $\langle \Delta \rangle$ pertenecientes a las fases ω e i nanoestructuradas.	58
5.12. Valores de la magnetización de saturación M_s , magnetización de remanencia M_r y el campo coercitivo H_c pertenecientes a la fase ω e i en el proceso de nanoestructuración.	59
C.1. Parámetros de red de las fases presentes en la muestra antes de ser tratada térmicamente obtenidos mediante refinamiento Rietveld.	76
C.2. Parámetros de red y microtensión de la fase ω - Al_7Cu_2Fe durante el proceso de nanoestructuración (datos obtenidos a partir de refinamiento Rietveld). Vale la pena recordar que los valores de los parámetros de red que se reporta en la literatura son $a = 6,332\text{\AA}$ y $b = 14,870\text{\AA}$ [Bown 56].	82
C.3. Porcentaje de presencia de la fase ω - Al_7Cu_2Fe y remanente de Al durante el proceso de nanoestructuración (datos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld).	83
C.4. Tamaños de grano $\langle D \rangle$ obtenidos del difractograma de rayos X empleando la ecuación de Scherrer y por medio del refinamiento Rietveld durante el proceso de nanoestructuración.	83
D.1. Pesos atómicos	85

Resumen

En el presente trabajo se realiza un estudio sistemático de la síntesis del sistema cristalino ω - Al_7Cu_2Fe y del efecto de la nanoestructuración sobre sus propiedades estructurales y magnéticas. Adicionalmente se realiza una comparación de los resultados obtenidos en este sistema cristalino con su contraparte cuasicristalina en la fase icosaedral i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (sintetizado y caracterizado por M. Pillaca en un trabajo previo [Pillaca 13]).

Las muestras correspondientes a la fase ω - Al_7Cu_2Fe fueron obtenidas empleando la técnica de horno de arco. Posteriormente, a dichas muestras se les realizó tratamiento térmico con el objetivo de eliminar fases metaestables presentes en la formación de la fase ω . El proceso de nanoestructuración se llevó a cabo mediante la técnica de molienda mecánica. La caracterización de las muestras sintetizadas y nanoestructuradas se realizó empleando las técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer de transmisión y magnetización de muestra vibrante. Estas técnicas fueron utilizadas para analizar las características de las muestras en los aspectos morfológicos, estructurales, micro-estructurales y magnéticos, respectivamente.

Los resultados de difracción de rayos X evidencian que las muestras obtenidas poseen alta calidad estructural, también indican que el tamaño de grano promedio de la muestra ω - Al_7Cu_2Fe sintetizada disminuye rápidamente de 82 a 19 nm después de 5 horas de molienda. Además, los parámetros hiperfinos de las muestras nanoestructuradas son más altos que los valores correspondientes a su contraparte sólida. Las medidas de espectroscopia Mössbauer indican que el orden local alrededor de los átomos de Fe , en los cristalitos, se conserva durante el proceso de nanoestructuración. Sin embargo, la disminución del tamaño de grano debido al proceso de nanoestructuración implica un aumento del desorden en la zona intersticial. También, las medidas magnéticas muestran un comportamiento ferromagnético débil para la muestra sintetizada, mientras que después del proceso de molienda este comportamiento aumenta debido a la formación y crecimiento de una región intersticial magnética mientras se reduce el tamaño de grano prome-

dio de la muestra. Vale la pena mencionar que se ha verificado la reproducibilidad del método de síntesis y nanoestructuración. Con ello se puede afirmar que este proceso se puede realizar repetidamente y en forma controlada.

El resultado de la comparación de la fase ω - Al_7Cu_2Fe con su contraparte cuasicristalina i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (estudiado en detalle en la referencia [Pillaca 13]), muestra que a pesar de su diferencia marcada en la estructura (uno es un sistema periódico y el otro un sistema aperiódico) ambas fases poseen similar comportamiento magnético. Así, el comportamiento magnético de la fase ω se puede explicar a través del modelo esquemático propuesto en la referencia [Pillaca 13] para el caso del cuasicristal i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$, el cual considera la formación y crecimiento de zonas intersticiales desordenadas de carácter magnético a medida que se reduce el tamaño de grano. De esta comparación se puede inferir que este comportamiento sería no solo característico de estos sistemas sino también de cualquier aleación con bajo contenido de Fe (elemento magnético).

Abstract

The present work shows a systematically study about the synthesis of the crystalline ω - Al_7Cu_2Fe system and the influence of the nanostructuration on its structural and magnetic properties. Additionally, a comparative study of this system and its quasiperiodic counterpart in the i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ phase (described in detail by M. Pillaca in a previous work, see ref. [Pillaca 13]) is carried out.

The samples corresponding to the crystalline ω - Al_7Cu_2Fe phase were obtained employing the arc furnace technique. In order to eliminate spurious phases, the samples were thermal treated. The nanostructuration process was carried out with the mechanical milling technique. The structural and magnetic characterization of the bulk and nanostructured samples was performed with scanning electron microscopy, X-ray diffraction, transmission Mössbauer spectroscopy, and vibrating sample magnetometer. These techniques allow us to study the morphological, structural, micro-structural, and magnetic analysis of the samples.

The results of X-ray diffraction show that the obtained samples are of high structural quality. Moreover, the average grain size of the ω - Al_7Cu_2Fe sample reduces from 82 nm to 19 nm after five hours of milling. The hyperfine parameters of the nanostructured samples are higher than those corresponding to their solid counterpart. The Mössbauer spectroscopy results indicate that the local order around the Fe sites, inside the crystallites, remain (almost) unchanged during the nanostructuration process. However, the reduction of the average grain size due to the nanostructuration process means an increment of disorder in the interstitial region. Moreover, magnetic measurements show a weak ferromagnetic behavior in the solid samples which increases during the milling process. This means, the reduction of the average grain size implies the formation and growth of a magnetic interstitial region. It is worth mentioning that the reproducibility of the results was also verified. This means, this nanostructuration process can be reproduced in a controlled way.

After comparing the ω - Al_7Cu_2Fe phase with its quasiperiodic counterpart in the i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ phase (studied in detail in the reference [Pillaca 13]), it is observed that despite the remarkable structural differences in both phases (the first one is periodic and the second one quasiperiodic) both show similar magnetic behaviors. Thus, the magnetic behavior of the ω - Al_7Cu_2Fe phase can be explained employing the schematic model proposed in the reference [Pillaca 13] for the i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ quasicrystal, which considers the formation and growth of disordered interstitial regions of magnetic behavior after reducing the average grain size of the samples. Hence, it can be inferred that this behavior would not be only characteristic of these systems but also of any alloy with low content of Fe (magnetic element).

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años la nanociencia y la nanotecnología se han convertido en los más importantes e interesantes campos de investigación en física, química, biología e ingeniería, debido a que estas nuevas áreas de investigación tienen como objetivo primordial el control del comportamiento y de la estructura de la materia a escala atómica y molecular. La nanotecnología se basa en reconocer que las partículas con tamaños inferiores a 100 nanómetros (un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro) presentan nuevas propiedades. Esto sucede porque las partículas que son menores que las longitudes características asociadas a un fenómeno particular, frecuentemente manifiestan nuevos comportamientos físicos y químicos. Además, este comportamiento depende del tamaño del nano-sistema. Por lo tanto, la nanotecnología puede conducir a la fabricación de nuevos materiales, aparatos y sistemas con propiedades únicas que no pueden obtenerse con las tecnologías actuales de procesamiento de materiales y fabricación. Los tres grandes sectores en nanotecnología que hasta el momento han despertado mayor interés son la nanoelectrónica, la nanobiotecnología y los nanomateriales.

Dentro de este contexto, en las últimas décadas ha ido creciendo el interés por investigar, tanto teórica como experimentalmente, nanomateriales que tengan mejoras en sus propiedades físicas (mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, termodinámicas, etc.) y así puedan utilizarse en nuevas tecnologías para el desarrollo de un país. Entre estos materiales se encuentran, por ejemplo, los nano-cuasicristales, el grafeno, las nanopartículas, los nanohilos, entre otros. La demanda de estos materiales hace necesario el estudio de nuevas opciones para su fabricación, con lo cual se pueda satisfacer las necesidades de la sociedad.

Los materiales nanoestructurados son intensamente estudiados porque al reducir el tamaño de grano de un material cualesquiera, tenemos la posibilidad de modificar sus propiedades físicas.

Sin embargo, es un desafío lograr controlar el cambio de estas propiedades en función del tamaño de grano. En la actualidad existe una variedad de técnicas para el proceso de nanoestructuración de materiales. La técnica de molienda mecánica es considerada como un método eficiente para la producción de estos materiales ya que mediante esta técnica es posible controlar la reducción del tamaño de grano de la muestra bajo estudio hasta llegar a la escala nanométrica.

En la búsqueda de estos nuevos materiales, en 1982 Dan Shechtman descubre un nuevo material que luego fue llamado cuasicristal (Cc) [Shechtman 84] dando origen a una revolución en el pensamiento y los fundamentos de la cristalografía clásica. Este descubrimiento también da origen a un nuevo estado de la materia que se encuentra entre las estructuras desordenadas a largo alcance (materiales amorfos) y las estructuras ordenadas periódicamente (materiales cristalinos). Los cuasicristales presentan un orden aperiódico tanto a corto como a largo alcance con simetrías de rotación prohibidas para la cristalografía clásica. Los cuasicristales, gracias a su aperiodicidad y su ordenamiento atómico, presentan inusuales propiedades físicas como por ejemplo bajo coeficiente de fricción [Brunet 00], [Dubois 00], alta dureza [Tsai 92], buena resistencia al desgaste [Sordelet 98], baja energía superficial [Belin 00], entre otras. Estudios recientes de los cuasicristales, mencionan que estos materiales son candidatos a potenciales aplicaciones tecnológicas [Anderson 02], [Takasaki 02], [Yoshimura 02], [Maciá 01], [Lutz 96]. Sin embargo, las propiedades físicas no solo dependen del orden estructural, sino también del entorno químico; razón por la cual es muy importante tener en cuenta la estequiometría del material. Dentro de la familia de los cuasicristales, la fase icosaédrica i de la aleación $AlCuFe$ (descubierta por Tsai y colaboradores [Tsai 87]) es termodinámicamente estable, razón por la cual es muy estudiada hasta el momento, especialmente en la composición nominal ideal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ [Pillaca 13], [Tquire 09], [Yaro 08], [Dolinšek 07], [Yokoyama 00].

En tal contexto, en el presente trabajo de tesis se hace el estudio de la síntesis de la fase ω - Al_7Cu_2Fe y del efecto de la nanoestructuración sobre sus propiedades estructurales y magnéticas. La fase ω - Al_7Cu_2Fe tiene una composición muy cercana a la fase cuasicristalina (según el diagrama de fases de la aleación $AlCuFe$ [Faudot 91]). Así, se puede realizar un estudio comparativo entre estas dos fases (i y ω); cercanas en estequiometría pero muy diferentes estructuralmente. Esta comparación se realiza tanto en las muestras sólidas como en sus contrapartes nanoestructuradas.

El trabajo está organizado como sigue: en el capítulo 2 se presentan las estructuras cristalinas (periódicas y aperiódicas), amorfas y nanoestructuradas. En el capítulo 3 se describe con detalle la región estequiométrica y el modelo estructural de la fase ω - Al_7Cu_2Fe ; también se describe

brevemente las características estructurales del cuasicristal $i\text{-AlCuFe}$. En el capítulo 4 se detallan los procesos experimentales tanto para la preparación como para la nanoestructuración de la muestra en la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Asimismo se describen los fundamentos teóricos de las técnicas experimentales empleadas. En el capítulo 5 se muestran y discuten los resultados obtenidos de la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ y se hace una comparación de estos resultados con la fase cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ basado en el trabajo desarrollado previamente en el grupo de investigación por M. Pillaca como parte de su tesis de maestría [Pillaca 13]. El capítulo 6 contiene las conclusiones y perspectivas del presente trabajo, y, finalmente se desarrollan unos apéndices con el fin de aclarar algunos conceptos, procedimientos y técnicas empleadas en la presente tesis.

Capítulo 2

Estructuras cristalinas, amorfas y nanoestructuradas

En el presente capítulo se describe brevemente a los materiales cristalinos periódicos, aperiódicos (los cuasicristales), a los sistemas amorfos y sus contrapartes nanoestructuradas.

2.1. Cristales periódicos

Para la cristalografía clásica un cristal es aquel material que posee un ordenamiento periódico tridimensional de ciertos componentes fundamentales que son unidades estructurales idénticas, las cuales llamamos base (una base puede estar formada por un solo átomo o por un grupo de átomos). La homogeneidad de las sustancias cristalinas es una consecuencia implícita del orden de sus componentes elementales ya que cada base en cualquier parte del sistema tiene un idéntico entorno de bases, las cuales pueden ser relacionadas mediante operaciones de repetición. En este contexto, un sistema con estas características es homogéneo, sí y solo sí esta repetición idéntica de bases se extiende hasta el infinito, con lo cual nos referimos a un cristal ideal. Sin embargo, la homogeneidad de un cristal real necesariamente es finita; es decir, la secuencia de bases presenta distintas alteraciones o imperfecciones en diversos puntos del sistema.

Por otro lado, la estructura de todos los cristales puede describirse en función de una red con una base ligada a cada punto de la misma: cuando la base se repite en el espacio forma la estructura cristalina. La red se define mediante tres vectores de traslación fundamentales \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 de forma que la distribución atómica parece la misma tanto cuando se examina desde el punto \vec{r} o desde el punto \vec{r}' , tal que

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3. \quad (2.1)$$

donde, u_1 , u_2 y u_3 son números enteros y arbitrarios.

El conjunto de puntos \vec{r}' para todos los valores posibles de u_1 , u_2 y u_3 definen una red, la cual es una distribución periódica regular de puntos en el espacio.

Para entender el desplazamiento entre posiciones equivalentes de la red se define una operación de traslación de la red mediante un vector de traslación cristalino \vec{T}

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3. \quad (2.2)$$

Este vector \vec{T} es una traducción de la operación de simetría de traslación de un cristal. Pero un cristal también posee otras operaciones de simetría, tales como la de rotación alrededor de un eje a través de un punto de la red, esta simetría de rotación puede ser binaria, ternaria, cuaternaria y/o senaria por medio de rotaciones de 2π radianes, con lo cual transforma a la estructura cristalina periódica en sí misma (téngase en cuenta que para la cristalografía clásica el eje de rotación de orden cinco y mayores a seis está prohibido). Podemos tener también reflexiones especulares sobre un plano que pasa por un punto de la red y/o también operaciones de inversión, la cuales están compuestas de una rotación de π radianes seguida de una reflexión sobre un plano normal al eje de rotación.

Por otra parte, el orden de las estructuras cristalinas periódicas en las tres direcciones del espacio son el resultado de la traslación de una unidad estructural que se repite. El cristal periódico se puede obtener por apilamiento tridimensional de paralelepípedos idénticos en forma y tamaño y a cada uno de esos paralelepípedos se le denomina celda unidad o celdilla elemental. El tamaño de la celda unidad viene determinado por las longitudes de sus tres aristas, a , b y c , y la forma de la celdilla queda fijada por los ángulos entre las aristas, α , β y γ , tal como se muestra en la figura 2.1. A a , b , c , α , β y γ , se les denomina constantes o parámetros de red. La celda unidad no es única, sino que pueden existir diferentes formas de unir los puntos reticulares para generar una unidad estructural que reproduzca todo el espacio. De forma general, de entre las posibles celdas unidad que se pueden escoger para describir una red cristalina, se selecciona aquella que represente adecuadamente y de forma sencilla las posiciones ocupadas en la red y la simetría existente. Así, la celda unidad no siempre coincide con la celda primitiva.

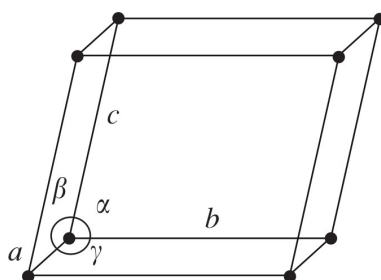


Figura 2.1: Celda unidad con parámetros de red a , b , c , α , β y γ .

El hecho de que la red cristalina tridimensional se genere por apilamiento (o traslación) de la celda unidad hace que solo existan siete posibles combinaciones de los parámetros de red que satisfagan esta condición; es decir, existen únicamente siete tipos de paralelepípedos capaces de reproducir por completo el espacio tridimensional sin dejar vacíos ni superponerse, los cuales son cúbico, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico (o trigonal), hexagonal, monoclinico y triclínico, las combinaciones que hacen posibles estos sistemas son los que aparecen reflejados en el cuadro 2.1. En este cuadro se representa, para cada sistema cristalino, las condiciones necesarias (que se aplican a la figura 2.1) que permiten describir la estructura cristalina de la forma más sencilla. En ella puede verse, por ejemplo, que para definir una celda unidad cúbica basta con conocer la longitud de la arista del cubo a (ya que $a = b = c$, y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Al contrario, para el sistema triclínico se han de conocer los seis parámetros de red, $a \neq b \neq c$, y $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$, para definirlo por completo.

Ya se ha comentado que la estructura de cualquier cristal periódico puede escribirse en función de una red que tiene ligada una base a cada punto reticular de la misma. Esto significa que la estructura cristalina periódica se forma cuando se une un grupo de átomos, moléculas o iones de forma idéntica a todos los puntos de la red. Al tener en cuenta que la base de la red debe situarse en determinadas posiciones de la celda unidad aparecen, para cada sistema, cuatro tipos básicos de celda unidad: si la base de la red se sitúa ocupando solo los vértices de la celda unidad, ésta se denomina simple o primitiva; cuando además de los vértices se ocupa el centro la celdilla se denomina centrada en el cuerpo; si se ocupan los vértices y los centros de las caras, se dice que la celda unidad es centrada en las caras y, por último, ocupando los vértices y los centros de las bases de la celdilla se obtiene la celda unidad centrada en las bases. Sin embargo, no todos los sistemas cristalinos presentan todos los tipos de celdilla.

El cristalógrafo francés A. Bravais demostró en 1848 que solo hay 14 redes de traslación tridimensionales que son compatibles con las características de simetría de cada sistema cristal-

Cuadro 2.1: Parámetros de red de los siete sistemas cristalinos periódicos.

Sistema	Parámetros de red
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

ino: las 14 redes de Bravais que se muestran en la figura 2.2. En definitiva, la cristalografía permite clasificar todas las estructuras cristalinas de los materiales, bien sean metálicos, cerámicos o poliméricos, en unos pocos tipos y, además, posibilita trasladar su análisis al estudio de su red espacial o cristalina.

El orden en las redes cristalinas implica que dependiendo de la dirección o del plano que se considere dentro de la red, la distribución de los átomos, iones o moléculas es distinta. Por tanto, al concepto de red cristalina y orden en el espacio le acompaña el concepto de anisotropía, en contraste con la isotropía presente en los sólidos amorfos. Como resultado, en los materiales en los que se forman monocristales aislados de suficiente tamaño como para medir en ellos propiedades físicas o mecánicas, la anisotropía inherente al orden cristalino se manifiesta en que los valores medidos de algunas propiedades (como módulo elástico, límite elástico, índice de refracción, conductividad eléctrica, etc.) son diferentes dependiendo de la dirección de observación de la propiedad bajo estudio.

No se puede obviar que la mayoría de los materiales cristalinos no se presentan como monocristales,

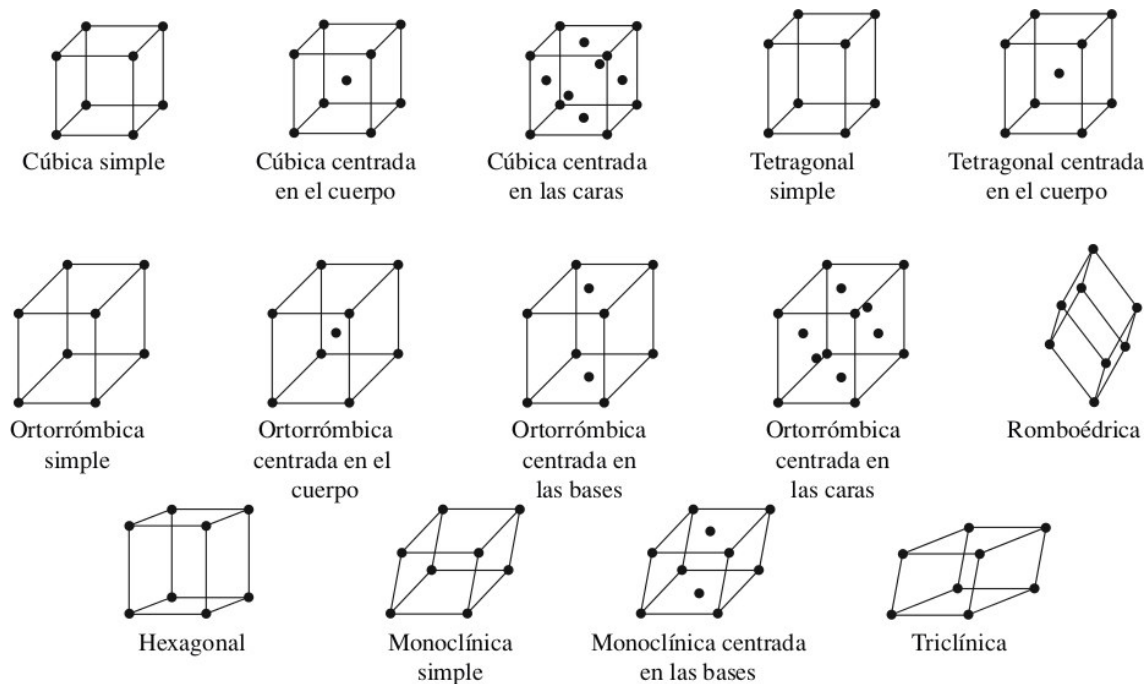


Figura 2.2: Las catorce redes de Bravais.

sino que se trata de policristales, formados por un gran número de pequeños granos cristalinos que han crecido con diferentes orientaciones. Cuando los granos individuales del policristal poseen orientaciones al azar unos respecto de otros, aunque cada grano cristalino sea anisótropo, el conjunto presenta isotropía en sus propiedades; es decir, no refleja macroscopicamente la anisotropía del orden cristalino. También es bueno señalar que un elemento (metálico o no) puede presentar en función de la presión y la temperatura distintas formas cristalinas. Esta propiedad se llama alotropía y de forma general, cuando se refiere a sustancias, se habla de polimorfismo. Especialmente interesante es el caso del hierro que a presión atmosférica y temperatura ambiente cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Sin embargo, a 912°C experimenta un cambio de red cristalina a la red cúbica centrada en las caras y a 1394°C vuelve a cambiar a cúbica centrada en el cuerpo. Pero éste no es un caso aislado: la alotropía o polimorfismo se produce de forma general en los metales y en otros elementos y compuestos. El hecho de que las propiedades y el comportamiento en los monocristales dependan de la dirección de observación obliga a tener que identificar, dentro de la celda unidad, las posiciones de las bases, así como las distintas direcciones y planos cristalinos de forma unívoca, para poder estudiar y comprender la respuesta de los materiales. El sistema de notación usado habitualmente es la notación de Miller, llamada así en honor del cristalógrafo inglés W. H. Miller. Esta notación emplea un sistema de coordenadas de tres ejes, x , y , z , con origen en un vértice de la celda unidad y siendo los ejes

de referencia coincidentes con las tres aristas de la celda unidad que confluyen en ese vértice. Una de las ventajas de esta notación es que resulta válida para todas las redes cristalinas, lo que permite unificar la designación de puntos, planos y direcciones.

Los planos cristalográficos se definen mediante tres índices de Miller de la forma (hkl) . Se define un sistema de planos como el conjunto de planos paralelos y equidistantes que presentan la misma separación entre dos adyacentes que el primero de ellos respecto del origen. Todos los planos paralelos y equidistantes tienen índices de Miller idénticos. El procedimiento para hallar los índices de Miller (hkl) de un sistema de planos es el siguiente:

- Se elige el plano más cercano al origen de coordenadas que no pase por él.
- Se determinan los puntos en los que el plano intercepta a los ejes, expresando esos puntos de intersección del plano con cada uno de los ejes, en términos de los parámetros de red.
- Se hallan los inversos de cada uno de estos números y se obtienen los valores mínimos enteros, multiplicando, si es necesario, los tres índices por el mismo valor.
- La notación va entre paréntesis, sin separar los índices con comas y con una barra situada sobre el índice correspondiente cuando dicho índice es negativo (es decir, cuando el plano corta a los ejes en $-x$, $-y$ o $-z$).

Cuando un índice de Miller es igual a 0, el plano es paralelo al eje correspondiente, es decir, interceptaría a dicho eje en el infinito.

2.2. Cristales aperiódicos

En la sección anterior, se discutió sobre los sólidos cristalinos periódicos, que muestran cierto patrón de secuencialidad regular que es asociado a la periodicidad; sin embargo, existe otra forma de orden: el llamado orden aperiódico; es decir, sistemas que siguen reglas bien definidas (orden) pero sin la necesidad de ser repetitivas (periodicidad). Para un mejor entendimiento de esto recurrimos a la serie de Fibonacci, la cual se determina por la regla de recurrencia dada por

$$F_{k+2} = F_k + F_{k+1}; \quad / \quad k = 0, 1, 2, \dots, \infty. \quad (2.3)$$

donde F_k es un número cualesquiera de la serie y $F_0 = F_1 = 1$.

Se puede demostrar que el límite cuando $k \rightarrow \infty$ del cociente de dos números consecutivos de Fibonacci; es decir, tiende a $(1 + \sqrt{5})/2$ que aproximadamente es 1,611834..., que es el llamado número áureo. El valor irracional de τ es encontrado en polígonos regulares de simetría pentagonal, ya que la razón de las distancias entre dos vértices no consecutivos y el valor de uno de los lados del pentágono es igual a τ .

$$\tau = \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{F_{k+1}}{F_k} \right), \quad (2.4)$$

Otra manera de expresar una secuencia con orden de largo alcance aperiódico puede ser construida usando la regla de formación del tipo cadena de Fibonacci. Para esto debemos tener dos segmentos: uno corto (que llamaremos S) y otro largo (que llamaremos L). Para generar la secuencia usamos una regla iterativa: a cada secuencia corta le corresponde una larga ($S \rightarrow L$) y a cada secuencia larga le corresponde una larga y corta a la vez ($L \rightarrow LS$). Al repetir esta secuencia construimos una cadena ordenada pero sin periodo aparente (véase la figura 2.3). Si la cadena formada en la figura 2.3 tiende al infinito entonces será posible generar una secuencia unidimensional ordenada de largo alcance pero sin periodicidad. También se puede observar que tanto el segmento S como L se pueden expresar en función de τ ($L/S = \tau$).

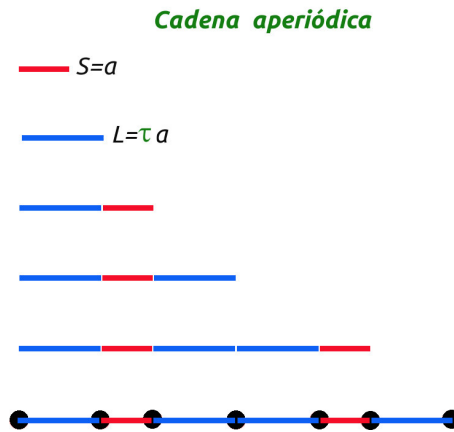


Figura 2.3: Secuencia aperiódica de largo alcance.

Por lo tanto, podemos entender a los cuasicristales como estructuras ordenadas a largo alcance, que presentan un patrón de difracción con puntos bien definidos, pero con una simetría incompatible con la periodicidad. En la estructura atómica de los cuasicristales no es posible definir un motivo único repetitivo. Pero, en 1984 Shechtman descubre los cuasicristales en la fase

metaestable de *Al-Mn* [Shechtman 84] lo cual provocó una crisis en la cristalografía clásica (el entendimiento de la cristalografía hasta ese momento). Al principio de su descubrimiento hubo un gran escepticismo impulsado por grandes investigadores de la cristalografía, sin embargo a finales del 2011 el premio Nobel de Química fue entregado al descubridor de los cuasicristales.

A pesar de que se descubrieron los cuasicristales en una fase metaestable, en la actualidad ya se han encontrado cuasicristales estables en las fases *Al-Cu-(Fe/Co/Ru)* [Pillaca 13], [Grushko 04]. Específicamente, en 1986 se anunció el descubrimiento del primer cuasicristal termodinámicamente estable en el sistema *AlCuLi* [Dubost 86]. Más aún, en 1987 A. P. Tsai descubre otro cuasicristal termodinámicamente estable y de alta calidad estructural en la composición *Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅* [Tsai 87].

Existen cuasicristales que poseen simetría octogonal (*V-Ni-Si* y *Cr-Ni-Si* [Wang 87]), decagonal (*Al-Ni-Co* [Schall 02] y *Al-Fe* [Fung 86]), dodecagonal (*Ni-Cr* [Ishimasa 85]), icosaédrica (*Al-Mn* [Shechtman 84], *Al-Cu-(Fe/Ru/Os)* [Tsai 87], *Zn-Mg-Dy* [Feuerbacher 03] y *Al-Cu-Fe* [Pillaca 13]), entre otras [Janot 07], [Janssen 07]. Otros ejemplos de algunas aleaciones que exhiben estas simetrías se indican en el cuadro 2.2.

Cuadro 2.2: Ejemplos de algunas aleaciones cuasicristalinas que exhiben simetrías icosaedrales, octogonales, decagonales y dodecagonales [Huttunen 04].

Simetría del cuasicristal	Aleaciones
Icosaedral	Al-Cu-Fe, Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Mn-Cu, Al-MnZn, Al-Cu-Ru, Al-Cu-Os, Al-Cr, Al-V-Si, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, Al-Pd-Mn, Al-Li-Cu, Al-Mg-Zn, Al-Rh-Si, Ti-Fe-Si, Ti-Zr-Ni, Mg-Li-Al, Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Ho, Cd-Mg-Tb
Octogonal	Ni-Cr-Si, Ni-V-Si, Mn-Si.
Decagonal	Al-Mn, Al-Fe, Al-Pd, Al-Pd-Fe, Al-Pd-Ru, Al-Pd-Os, Al-Os, Al-Co-Ni, Al-Cu-Co, Al-Cu-Fe-Co, Al-Cu-Co-Si, Al-Co-Fe-Cr-O, Al-Cr-Si, Al-Ni-Fe, Al-Ni-Rh, Al-Cu-Rh, Zn-Mn-Y, Zn-Mg-Sm, Zn-Mg-Ho
Dodecagonal	Ni-Cr, Ni-V, Ni-V-Si, Ta-Te, Co-Cu, Al-Co-Fe-Cr

Así en 1991 la Unión Cristalográfica Internacional (IUCr por sus siglas del inglés *International-*

al Union of Crystallography) incluye a los materiales cuasicristalinos en la definición de cristal; ya que define como cristal a cualquier sólido que presenta un patrón de difracción netamente discreto y por cristal aperiódico (cuasicristal) como un cristal sin orden periódico [Report IUCR 91].

La estructura de los cuasicristales hace que tengan inusuales e interesantes propiedades físicas como bajo coeficiente de fricción [Dubois 00], alta dureza [Wolf 01], baja energía superficial [Belin 00], buena resistencia al desgaste [Sordelet 98] entre otras; todas estas propiedades hacen que los cuasicristales sean potenciales candidatos para aplicaciones industriales como termoelementos [Maciá 01], [Pope 99] y en catálisis [Dubois 05], [Yoshimura 02]. Algo muy interesante en los cuasicristales es que presentan propiedades físicas inusuales que generalmente son diferentes a la de sus elementos constituyentes y a sus contrapartes cristalinas y amorfas [Biswas 08].

2.3. Sistemas amorfos

Como ya se indicó, los materiales en estado sólido se clasifican en tres tipos (de acuerdo a su ordenamiento atómico): los cristales, cuasicristales y amorfos. Los sólidos amorfos son cualquier sólido no cristalino en el que los átomos y las moléculas no se organizan en un patrón reticular definido. A diferencia de los cristales, los sólidos amorfos son sistemas caracterizados por el desorden estructural y químico. La simetría de traslación está ausente, no existe un orden a largo alcance. Sin embargo, estos sistemas mantienen un orden a corto alcance, es decir que los átomos vecinos más cercanos de un átomo forman a su alrededor una primera esfera de coordinación (el orden a corto alcance es una consecuencia de la unión química entre los átomos, que es el responsable de mantener el sólido junto).

Debido a la carencia de orden de largo alcance en los materiales amorfos, estos presentan varias propiedades únicas. Algo interesante en los materiales amorfos es que a causa de la carencia de estructura cristalina ordenada no presentan contornos de grano, dislocaciones, ni fracturas. Esta falta de contornos de grano dentro del sólido macroscópico y en la superficie lleva a que no se encuentren sitios atómicos que sean propensos a una reacción química, razón por la cual poseen una alta resistencia a la corrosión [Duwez 83]. Los materiales amorfos se caracterizan principalmente por la isotropía de sus propiedades; es decir, la invariabilidad de las propiedades con el cambio de dirección. Entre los sólidos amorfos más conocidos destaca el vidrio.

Un mismo compuesto, según el proceso de solidificación, puede formar una red cristalina o

un sólido amorfo. Por ejemplo, según la disposición espacial de las moléculas de sílice (SiO_2), se puede obtener una estructura cristalina (el cuarzo) o un sólido amorfo (el vidrio) como se observa en la figura 2.4.

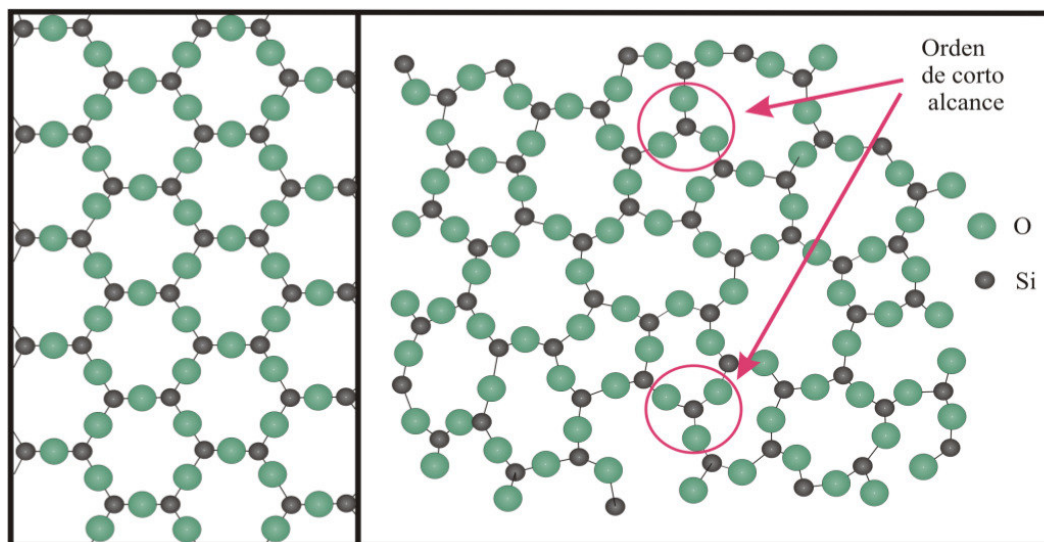


Figura 2.4: Diagrama molecular de (SiO_2), el lado izquierdo pertenece al cuarzo en estado cristalino y muestra el orden de largo alcance. El lado derecho pertenece al vidrio en estado amorfo y muestra el orden a corto alcance. (Imagen tomada de la tesis de licenciatura de J. Medina [Medina 10]).

2.4. Sistemas nanoestructurados

En los últimos años se ha puesto especial énfasis en el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología. Esto se debe principalmente a la disponibilidad de nuevas estrategias para la síntesis de nanomateriales (el término nanomateriales engloba a todos aquellos materiales con al menos una dimensión en la escala nanométrica, de 1 a 100 nanómetros) y nuevas herramientas para su caracterización y manipulación. La nanociencia y la nanotecnología abren nuevas puertas para la investigación y la innovación a partir del control de la estructura y el comportamiento de la materia y los fenómenos a escala nanométrica. La base de la nanociencia es la nanofísica [Wollf 06].

Los nanosistemas se emplean, entre otras cosas en la inclusión de nanopartículas para reforzar materiales macroscópicos, la mejora de propiedades de materiales diseñados para trabajar en condiciones extremas, la investigación para detectar y neutralizar la presencia de microorganismos o compuestos químicos adversos [Serena 03]. Los nanomateriales son creados con el

propósito de obtener dispositivos de aplicación tecnológica, pero para ello se tiene que tener un control de sus componentes a escala nanométrica. Los sistemas nanoestructurados nos dan la posibilidad de mejorar sus propiedades físicas en función de su tamaño de grano promedio para una aplicación tecnológica específica [Sun 07], [Baletto 05], [Eberhardt 02]. Los efectos de tamaño constituyen un aspecto fascinante de los nanomateriales. Algunos ejemplos de nanomateriales son las nanopartículas, nanohilos, películas delgadas, nanotubos, etc. [Sattler 11], [Rao 04].

Los sistemas nanoestructurados generalmente están constituidos por unidades fundamentales, llamados granos, los cuales se encuentran dentro del rango de 1 a 50 nm, estos granos están separados por fronteras; es decir, presentan dominios atómicos ordenados con orientaciones cristalográficas diferentes.

Capítulo 3

Sistema cristalino ω - Al_7Cu_2Fe

En el presente capítulo se realiza una descripción del diagrama de fases de la aleación $AlCuFe$, observando con detalle la región estequiométrica correspondiente a la fase cristalina ω - Al_7Cu_2Fe . Seguidamente, se describe el modelo estructural de esta fase y se hace una breve revisión del modelo estructural de la fase cuasicristalina i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$. Además, se discuten las propiedades magnéticas del sistema $AlCuFe$.

3.1. Región estequiométrica

A diferencia de algunas aleaciones metálicas, las aleaciones pertenecientes a la familia $AlCuFe$ son interesantes debido a su falta de toxicidad, a la fácil disponibilidad y al costo accesible de sus elementos precursores [Bendjemil 07], [Rouxel 05], [Huttunen 04]. Este sistema ($AlCuFe$) fue estudiado por primera vez por Bradley y Goldschmidt en 1939 [Bradley 39]. Algunas de las fases ternarias que ellos encontraron son ϕ - $Al_{10}Cu_{10}Fe$, β - $Al_{50}(Cu, Fe)_{50}$, ω - Al_7Cu_2Fe , entre otras. Posteriormente se realizaron diversos trabajos de investigación estudiando con detalle las condiciones de formación y las fases posibles del sistema $AlCuFe$. Algunas de estas fases, que se pueden formar con estos elementos precursores se muestran en el cuadro 3.1.

Faudot y sus colaboradores [Faudot 91] realizaron un diagrama de fases del sistema $AlCuFe$ (mostrado en la figura 3.1). Este diagrama de fases muestra las regiones de formación de algunas fases del sistema en función de la temperatura de formación. De la figura 3.1 también podemos observar que el área de la región correspondiente a la fase ω (pura) es pequeña, por ejemplo en comparación con la fase i (fase cuasicristalina). Lo mismo ocurre con las regiones que presentan coexistencia de las fases $\omega+i$ e $i+\beta$; por ende, el rango de composición de la fase ω es más estrecho que las otras regiones antes mencionadas. También es interesante observar que la

Cuadro 3.1: En este cuadro se indican las fases binarias, ternarias más importantes y sus estructuras en el sistema $AlCuFe$ [Huttunen 04].

Fase	Fórmula ideal	Estructura
η	$AlCu$	Ortorrómbica (de tipo δ - Ni_2Al_3)
τ	$AlCu(Fe)$	-
θ	Al_2Cu	Tetragonal
λ	Al_7Fe_2	Ortorrómbica
λ_1, λ_2	Al_3Fe	Diferentes cantidades de Cu disuelto
λ	$Al_{13}Fe_4$	Monoclínico
μ	Al_5Fe_2	Monoclínico
β_1	$AlFe_3$	Cúbico centrado en el cuerpo con superred
β	$Al_5(Cu, Fe)_5, AlFe(Cu)$	Cúbico (del tipo $CsCl$)
ϕ	$Al_{10}Cu_{10}Fe$	Relacionado con el tipo δ - Ni_2Al_3
χ	$Al_{18}Cu_{10}Fe$	Relacionado con ϕ
ψ	Al_6Cu_2Fe	Icosaedral
ω	Al_7Cu_2Fe	Tetragonal

temperatura de formación de la fase ω está entre los 550°C y 750°C según el diagrama de fases propuesto por Faudot [Faudot 91]. Algunos autores también reportan la obtención de la fase ω estable a temperaturas de 600°C [Pinto 13], 700°C [Tanabe 10], menores que 740°C [Zhang 05] y a 800°C [Srinivas 91]. Es también interesante notar que la fase i se puede obtener en un rango de temperaturas más amplio en comparación con la fase ω . Por ejemplo a la temperatura de 500°C [Mukhopadhyay 04], 600°C [Pinto 12], 700°C [Pillaca 13], [Pinto 12], [Taquire 09], [Yaro 08], [Stadnik 89], 800°C [Pinto 12], [Tanabe 10], [Brand 09], [Tsai 01] y 900°C [Turquier 07].

Vale la pena recalcar que con un pequeño cambio en la composición de una aleación se pueden obtener diferentes fases que conllevan a aleaciones con diferentes estructuras y, por consiguiente, con posibles nuevas propiedades físicas. Sin embargo, es un desafío poder obtener estas fases, en particular la fase ω , debido al estrecho rango composicional de este sistema. Por ello es importante la técnica de preparación que se elija para preparar este sistema. También es importante mencionar que la composición estequiométrica Al_7Cu_2Fe puede ser usada para la obtención de cuasicristales en la fase icosaedral [Avar 08], [Wang 08], [Bendjemil 07], [Barua 02].

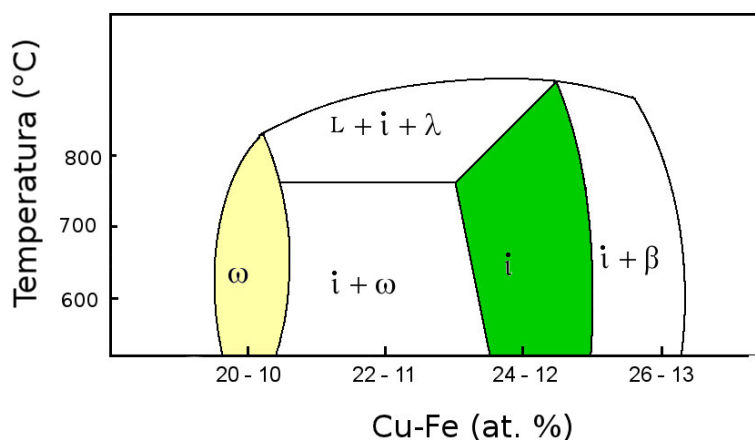


Figura 3.1: Diagrama de fases esquemático de la aleación $AlCuFe$ que muestra las posibles fases a obtener al variar la temperatura ($^{\circ}C$) y el porcentaje de concentración de los elementos constituyentes. (Imagen basada en la referencia [Faudot 91]).

3.2. Modelo estructural

3.2.1. Sistema cristalino ω - Al_7Cu_2Fe

En 1939, a partir de una investigación del sistema $AlCuFe$, mediante difracción de rayos X, Bradley y Goldschmidt [Bradley 39] encontraron varias fases ternarias de este sistema, de las cuales muchas de las fases eran inestables, encontrándose entre ellas una fase icosaedral. Sin embargo, también se encontraba una fase estable y rica en aluminio, la cual tiene la fórmula estequiométrica Al_7Cu_2Fe que posteriormente es llamada la fase ω . Años más tarde M. G. Bown y P. J. Brown [Bown 56] hacen un estudio de la estructura de esta fase, reportando por primera vez sus datos cristalográficos.

La celda unitaria de la fase ω - Al_7Cu_2Fe es tetragonal, con parámetros de red $a=b=6,332\text{\AA}$ y $c=14,870\text{\AA}$ [Bown 56]. El grupo espacial al que pertenece es $P4/mnc$ -Nro. 128. La celda unitaria posee 40 átomos de los cuales 28 son aluminio, 4 hierro y 8 cobre. Una vista esquemática de esta disposición estructural se puede observar en la figura 3.2. Los datos cristalográficos, que comprenden a los átomos presentes en la celda unitaria de la fase ω - $AlCuFe$, sus etiquetas, sitios y posiciones atómicas están indicadas en el cuadro 3.2.

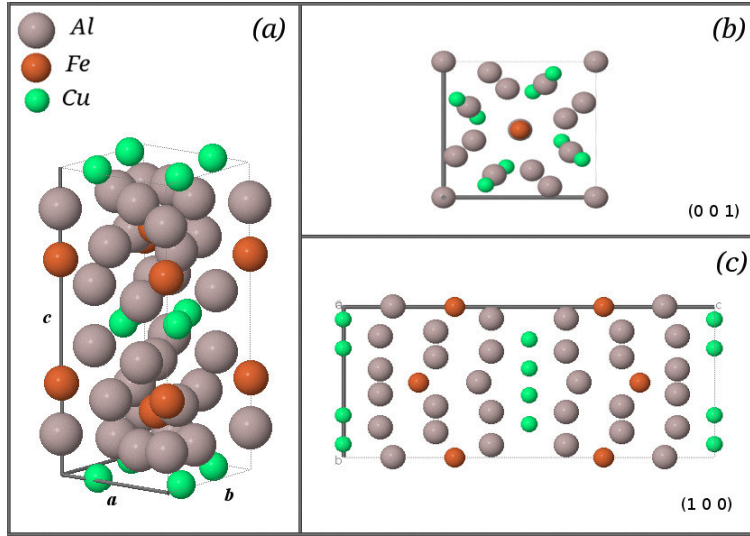


Figura 3.2: (a) Vista esquemática de la celda unitaria de la fase cristalina ω - Al_7Cu_2Fe . Además se muestran vistas esquemáticas de la celda mostrada en (a) desde el plano (001) (b) y, del plano (100) (c). Las imágenes fueron obtenidas empleando el *Software on line* del sitio web [Web site 1].

Cuadro 3.2: Datos cristalográficos pertenecientes a la celda unitaria de la fase ω - Al_7Cu_2Fe . (Información tomada de las fichas cristalográficas ICSD con Nro de PDF: 65-1685).

Átomo	Sitio	Posiciones atómicas		
		X	Y	Z
Al(1)	4e	0	0	0.134(1)
Al(2)	8g	0.165(2)	0.665	0.25
Al(3)	16i	0.198(2)	0.420(2)	0.100(1)
Fe(1)	4e	0	0	0.2992(3)
Cu(1)	8h	0.278(1)	0.088(1)	0

3.2.2. Cuasicristal i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$

El cuasicristal en fase icosaedral $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ obtenido por Yokoyama y colaboradores [Yokoyama 00] (mediante la técnica de horno de arco), ha sido considerado como aquel con la composición nominal ideal por su alta estabilidad térmica, lo cual ha sido corroborado por trabajos posteriores [Pillaca 13], [Pinto 12], [Quispe 10], [Taquire 09], [Yaro 08], [Dolinšek 07].

Es complicado determinar la estructura atómica de los cuasicristales (las posiciones atómicas de sus elementos constituyentes), pero algo interesante es que algunos trabajos de investigación hacen uso de fases aproximantes, las cuales son de aleaciones intermetálicas periódicas con celdas gigantes pero que presentan entornos locales a corto y mediano alcance semejantes al cuasicristal [Dolinšek 07], [Landauro 02]. Así, Cockayne y colaboradores proponen un modelo estructural para este cuasicristal. La estructura de este modelo corresponde a un aproximante 1/1 de celda cúbica con parámetro de red $a=12,3\text{\AA}$, grupo espacial $P2_13$ y 14 sitios no equivalentes [Cockayne 93] (para mayores detalles revisar por ejemplo el trabajo de M. Pillaca [Pillaca 13]). Tiempo después Zijlstra y colaboradores [Zijlstra 04] mostraron que es necesario intercambiar posiciones atómicas de algunos sitios correspondientes a los átomos de Fe y Cu en el modelo original de Cockayne. Además, proponen la necesidad de realizar una relajación estructural, empleando métodos ab-initio de dicho modelo. A esta propuesta la llamamos el modelo modificado de Cockayne (parámetro de red es $a=12,18\text{\AA}$) [Pillaca 13].

La figura 3.3 muestra la celda unitaria del aproximante 1/1 (modelo de Cockayne original) que contiene 128 átomos. Este aproximante está constituido por un icosaedro de Bergman (*cluster* de Bergman), el cual contiene cuatro icosaedros en un arreglo de red cúbica de cara centrada con un icosaedro interno junto con 20 átomos entre *clusters* conocidos como átomos goma.

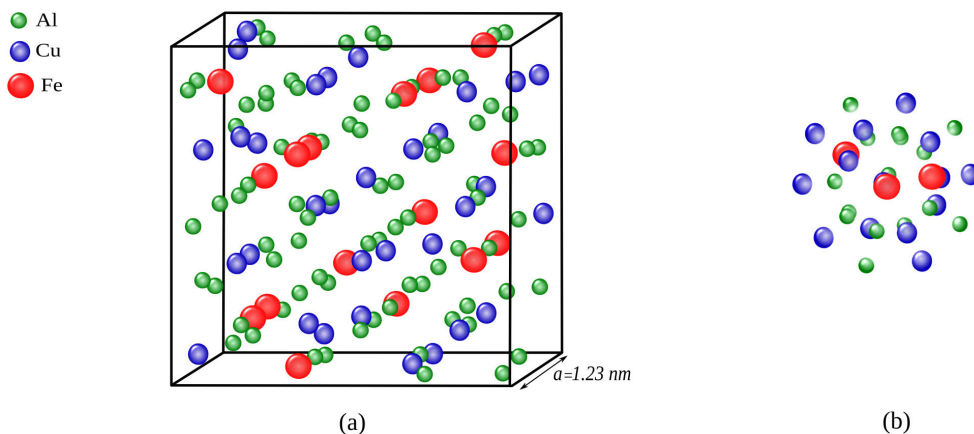


Figura 3.3: (a) Vista esquemática de la celda unitaria del aproximante 1/1 $Al-Cu-Fe$ con 128 átomos (modelo de Cockayne original): 80 de Al , 32 de Cu y 16 de Fe . (b) *cluster* de Bergman con un átomo de Cu en el centro rodeado de 7 átomos de Fe y 25 de Al .

3.3. Propiedades magnéticas

Si bien es cierto que la fase cristalina de estequiometría Al_7Cu_2Fe fue descubierta en 1939 por Bradley y Goldschmidt [Bradley 39] y estudiada por Bown y colaboradores en 1956 [Bown 56], dicho estudio se restringió a conocer su estructura y sus características cristalográficas pero no se enfocaron en otras de sus propiedades como por ejemplo las propiedades magnéticas. Por ello, este es aún un tema abierto lo que hace que el presente estudio sea más interesante. Un caso muy cercano es el de su contraparte aperiódica (los cuasicristales) donde, a pesar de los estudios realizados, es aún un tema de estudio actual.

En el caso de los sistemas cuasicristalinos, en específico el cuasicristal $i-AlCuFe$, por lo general se encuentra un comportamiento paramagnético [Vekilov 05], [Stadnik 89], [Matsuo 88], pero también se ha reportado en la literatura que estos materiales pueden presentar comportamiento diamagnético [Dolinšek 07], [Yokoyama 00], [Klein 91] o ferromagnético [Bendjemil 07], [Roy 06], [Dunlap 89]. Esta controversia también se observa en los cuasicristales de la familia $i-AlPdMn$, donde se reporta comportamiento paramagnético [Vekilov 05], [Dolinšek 01], [Dolinšek 00] o diamagnético a altas temperaturas [Dolinšek 01]. Para mayor información sobre las propiedades magnéticas del cuasicristal $i-AlCuFe$ puede revisar la referencia [Pillaca 13].

Capítulo 4

Detalles experimentales

En este capítulo se describen los procedimientos empleados para la obtención de las muestras correspondientes a la fase ω ; es decir, la síntesis, mediante la técnica de horno de arco, y nanoestructuración, mediante la técnica de molienda mecánica. También se describen las técnicas usadas para la caracterización de las muestras: microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Mössbauer de transmisión (EMT) y magnetometría de muestra vibrante (MMV).

4.1. Síntesis del sólido: técnica de horno de arco

La preparación de materiales cristalinos, cuasicristalinos y/o amorfos se puede llevar a cabo por diversas técnicas; en específico aleaciones cristalinas por horno de arco con posterior tratamiento térmico [Pinto 13], [Kataoka 88], procesos metalúrgicos [Laplanche 10]; de los cuasicristales por solidificación rápida [Tsai 87], [Shechtman 84], recocido [Kataoka 88], horno de arco [Pillaca 13], [Pinto 12], [Taquire 09], [Yaro 08]; y las aleaciones amorfas por *sputtering* [Kataoka 88] y aleación mecánica [Medina 10].

En particular, en este caso sintetizamos la fase cristalina ω - $AlCuFe$, con composición nominal Al_7Cu_2Fe mediante la técnica de horno de arco (tomando como referencia trabajos previos donde se empleó esta técnica [Pillaca 13], [Taquire 09], [Yaro 08]); a continuación se indican los pasos del método de preparación (para más detalle véase apéndice D):

- Partimos de polvos elementales de alta pureza química: Al (99,999 %), Cu (99,99 %) y Fe (99,9 %) con el fin de obtener precisión en la concentración de la aleación (el tamaño de las partículas de estos elementos es de aproximadamente $10\ \mu m$).

- Determinamos las masas a usar de acuerdo a la estequiometría deseada, Al_7Cu_2Fe , haciendo uso del peso atómico de los componentes y el porcentaje a usar de estos.
- Empastillamos los componentes en forma de discos para un mejor manejo al momento de la fusión.
- Aleamos los materiales haciendo uso de la técnica de horno de arco, la cual consiste en mantener un arco de corriente eléctrica de gran amperaje sobre los componentes que se encuentran en forma de discos acunados uno sobre otro. La aleación es llevada a cabo en un ambiente de argón (para evitar la contaminación y/o oxidación de la aleación).
- Luego de haber sometido a los discos al proceso de horno de arco, la muestra obtiene una forma esférica, a la cual llamamos muestra sin tratamiento térmico. Posteriormente esta es encapsulada en un tubo de cuarzo que también está en un ambiente controlado de argón con el fin de evitar la oxidación durante el proceso de tratamiento térmico. En el proceso de encapsulado se utilizó un equipo de soldadura de gas acetileno y oxígeno.
- El proceso de tratamiento térmico tiene el fin de homogenizar la aleación por difusión sólida, ayudar en la formación de la fase deseada y eliminar fases metaestables presentes en el proceso de aleación. El proceso se realizó a una temperatura de 600°C durante 48 horas.
- La aleación es pulverizada utilizando una lima fresada de hierro y un mortero de ágata para que así tenga las condiciones idóneas para caracterizarlas.

Todos los pasos descritos anteriormente corresponden a la obtención de la aleación en estado sólido. En la figura 4.1 se presenta un esquema de los pasos descritos líneas arriba.

4.2. Nanoestructuración: técnica de molienda mecánica

La nanoestructuración es una técnica que se utiliza para reducir el tamaño de grano del sólido policristalino. Esta reducción nos brinda la posibilidad de mejorar las propiedades físicas (eléctricas, mecánicas, magnéticas, entre otras) en comparación con su contraparte macroscópica. Esta técnica usa procesos de deformación plástica, permitiendo su fraccionamiento repetitivo para que de esta manera se obtengan materiales con tamaños de grano en la nanoescala. Para utilizar esta técnica existen distintos tipos de molinos, su diferencia está en la capacidad y velocidad de

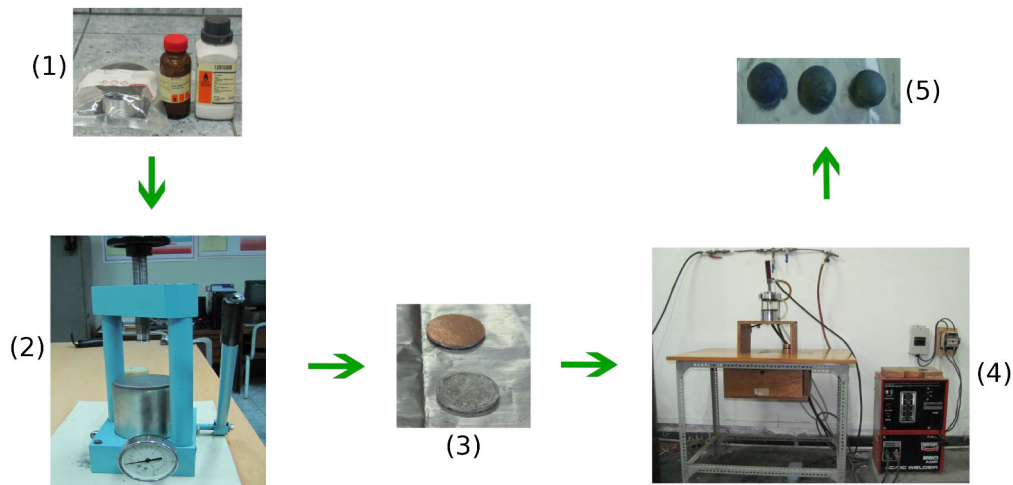


Figura 4.1: Secuencia de los materiales y herramientas usadas para la obtención de las muestras: (1) polvos elementales, (2) prensa hidráulica, (3) pastillas de aluminio, cobre e hierro, (4) equipo de horno de arco y (5) esferas obtenida después de la técnica de horno de arco.

operación. Su utilización depende del tipo de muestra, de la cantidad y del producto final que se requiere.

En el presente trabajo se empleó la técnica de molienda mecánica con el propósito de nanoestructurar el sólido. El equipo utilizado es un molino vibratorio de alta energía modelo SPEX 8000. A continuación se indican los pasos del método de nanoestructuración (para mayores detalles véase el apéndice D):

- Primero, se utiliza un contenedor de acero inoxidable, 10 billas también de acero inoxidable (de 5 mm de diámetro), la aleación (antes pulverizada) y etanol como medio surfactante.
- La razón de carga del contenedor es de 7:1; es decir, por cada 1.5 g de muestra se utiliza 10.5 g de billas que es equivalente a 10 unidades de estas.
- El contenedor es llenado con las billas, la muestra y dos gotas de etanol (esto se realiza con el fin de evitar y/o reducir la adhesión del polvo en las billas y el contenedor ya que esta mezcla tiende a pegarse por su alto contenido de *Al*). Todo este proceso se realiza dentro de una cámara con ambiente controlado de argón.

- Los tiempos utilizados en la molienda fueron 0.5, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 y 5.0 horas. Una vez que termina cada tiempo de molienda se retira completamente la muestra y se guarda para su caracterización. Luego se vuelve a repetir el procedimiento para el siguiente tiempo de molienda.

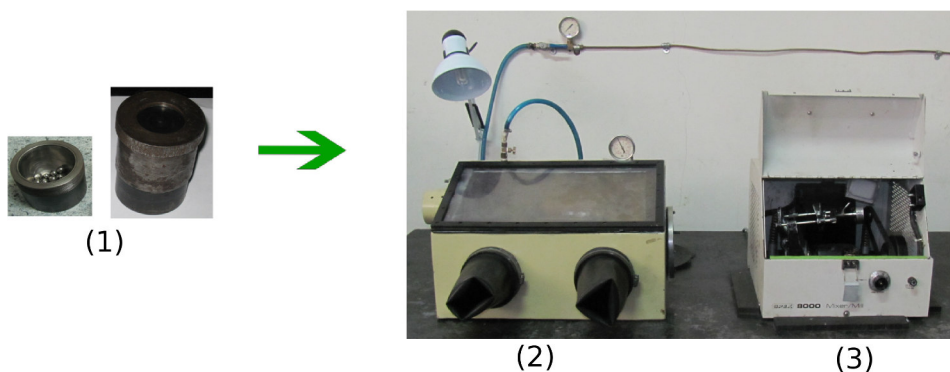


Figura 4.2: (1) Contenedor y billas de acero inoxidable, (2) cámara de vacío y (3) molino vibratorio de alta energía SPEX 8000.

Luego de las 5 horas de molienda obtenemos la muestra nanoestructurada; a la cual se le determinará luego su correspondiente tamaño de grano. En la figura 4.2 se muestra el contenedor de acero inoxidable conteniendo la muestra a nanoestructurar y las billas de acero inoxidable. Además, se muestra la cámara de vacío y el molino vibratorio empleado en el proceso de nanoestructuración.

4.3. Técnicas de caracterización

Esta sección es importante debido a que aquí se describen las técnicas de caracterización usadas tanto para el estudio de las propiedades estructurales como de las propiedades magnéticas.

4.3.1. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersada

La microscopía electrónica de barrido (MEB), también conocida como SEM (de sus siglas en inglés *scanning electron microscopy*), es una técnica que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz (lo que la diferencia de un microscopio óptico convencional). Con ello se hace posible que se enfoque a la vez gran cantidad de la muestra para formar una imagen; esta técnica

proporciona imágenes de la morfología superficial de la muestra ya que estas se forman principalmente por los electrones secundarios (electrones que son arrancados de la muestra). Así, esta técnica proporciona valiosa información topográfica del material, razón por la cual tiene una gran profundidad de campo ya que las imágenes que produce son de alta resolución.

Esta técnica, hace posible que simultáneamente se pueda hacer un análisis químico (*in situ*) de la muestra mediante la espectroscopía de energía dispersiva (EDS), ésta es una técnica analítica que se usa para la caracterización química mediante un microanálisis composicional (puede realizar microanálisis cualitativos y semicuantitativos); permitiéndonos identificar la composición química de la muestra. Además, podemos también conocer las posibles fases presentes en la muestra. La EDS es una variante de la espectroscopía de fluorescencia de rayos X que se basa en la investigación de la muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia (el análisis de los rayos X emitidos de la materia en respuesta a ser golpeados con electrones).

Condiciones de medida

Las imágenes morfológicas tomadas y el análisis químico se realizaron en las instalaciones de la empresa MyAP (Microscopía Electrónica y Aplicaciones). El equipo usado es un microscopio electrónico del modelo FEI Quanta 200 (véase la figura 4.3) que cuenta con un filamento de tungsteno y un accesorio EDS marca EDAX para el análisis químico. Las muestras que se utilizaron para dicho análisis fueron muestras en polvo previamente tamizadas, las cuales se depositaron en cintas de grafeno para luego montarlas sobre un portamuestras metálico.



Figura 4.3: Microscopio electrónico de barrido modelo FEI Quanta 200.

4.3.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta potente en el estudio de las estructuras cristalinas. De hecho, a pesar de que la cristalografía desde finales del siglo XVIII ya había desarrollado métodos para el estudio del estado cristalino a partir de las formas de los cristales, no se demostró la naturaleza periódica de estos hasta principios del siglo XX cuando Max Von Laue demostró la naturaleza ondulatoria de los rayos X mediante la difracción por cristales de ZnS . Pero fue poco después que W. H. Bragg y W. L. Bragg recibieron el premio Nobel (en 1915) al demostrar la utilidad de la difracción de rayos X al hacerla incidir sobre la materia para obtener información sobre la estructura interna de los cristales. Es desde entonces que se han ido mejorando los equipos de medida, la adquisición y procesamiento de datos y hoy en día la difracción de rayos X constituye una de las técnicas más útiles para el estudio de la estructura del material a escala nanoscópica.

De forma general, se produce difracción cuando una onda encuentra una serie de obstáculos igualmente espaciados (y esta separación es semejante a la longitud de onda de la radiación), que son capaces de dispersar la onda de modo que la interferencia constructiva de las ondas difractadas da como resultado un patrón de difracción que informa sobre el orden de esos obstáculos (átomos) que difractaron la onda. La longitud de onda de los rayos X se encuentra dentro del espectro electromagnético (en el rango de los Angstrom).

El fundamento de la difracción que permite su uso en cristalografía puede resumirse en que cuando se produce la difracción de rayos X en una estructura cristalina (por lo tanto ordenada), los obstáculos o centros dispersores son los átomos que forman los planos cristalinos. Como las distancias entre los planos son del orden de la longitud de onda de los rayos X, al hacer incidir un haz monocromático de rayos X sobre un material cristalino se producirá dispersión desde cada átomo del material y, como resultado, habrá interferencias constructivas o destructivas entre los haces emergentes. El registro de estas interferencias es lo que se llama difractograma de rayos X.

Para que se produzca interferencia constructiva entre los haces emergentes del cristal, deben cumplirse ciertas condiciones geométricas. Se puede observar en la figura 4.4 dos planos paralelos de un cristal que poseen los mismos índices de Miller (hkl), estos están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Cuando un haz coherente de luz monocromática de longitud de onda λ incide en esos planos con un ángulo θ se produce dispersión por los átomos P y Q , lo que originará $1'$ y $2'$ como rayos emergentes, también con un ángulo θ respecto al plano que contiene cada átomo. Los rayos $1'$ y $2'$ resultantes estarán en fase si la diferencia de camino recorrido por

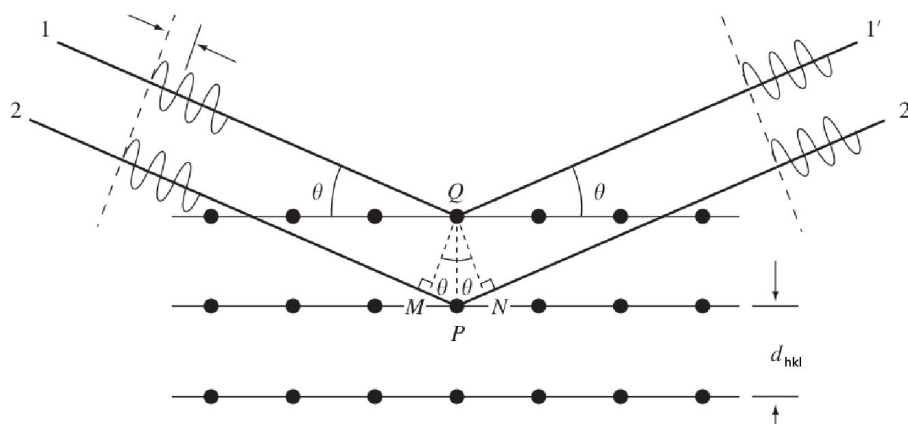


Figura 4.4: Esquema geométrico del proceso de difracción de rayos X en redes cristalinas. Los rayos X son difractados por planos paralelos, separados entre sí una distancia d

la onda en un caso y en otro es un número entero de la longitud de onda. Por ello, de acuerdo a lo visto en la figura 4.4, la condición para la difracción es

$$n\lambda = MP + PN = d\sin\theta + d\sin\theta \quad (4.1)$$

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (4.2)$$

La ecuación 4.2 se conoce como la ley de Bragg, en esta ecuación n es un número entero positivo llamado orden de difracción. En general, la difracción de primero orden ($n=1$) es mucho más intensa que las de orden superior ($n > 1$). Debido a que los átomos son los centros dispersores de onda, los planos más densamente poblados son los que producen las interferencias más claras y fáciles de observar, mientras que planos con menor densidad dan máximos de difracción menos intensos.

Por otro lado, existen diferentes técnicas de difracción de rayos X utilizadas en cristalografía para determinar la estructura cristalina, una de ellas que es la más común se realiza haciendo incidir un haz de rayos X sobre una muestra de material pulverizado en la que los cristales están orientados al azar. El difractómetro consiste en un generador de rayos X que envía un haz de radiación sobre la muestra que gira y la radiación difractada se recoge mediante un contador de intensidad que rota alrededor de la muestra. La relación de velocidades de giro del detector y de la muestra es 2:1; es decir, el detector gira al doble de velocidad de la muestra. En el difractograma obtenido mediante esta técnica se representa la intensidad de luz difractada detectada en función del ángulo de difracción 2θ . Los máximos en intensidad corresponden a soluciones de la ley de

Bragg, es decir a aquellos casos en los que se satisfacen las condiciones de difracción por los sistemas de planos del cristal; las diferentes líneas del diagrama de difracción corresponderán a las distancias interplanares que verifican la ley de Bragg para cada ángulo de Bragg θ .

Condiciones de medida

Las medidas de difracción de rayos X del presente trabajo fueron realizadas en el Laboratorio de difracción de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM; para tal efecto se usó un difractómetro de polvo marca Bruker, modelo D8 Focus con geometría Bragg-Brentano (véase la figura 4.5). El haz incidente es generado a partir de un tubo de Cu, cuya longitud de onda correspondiente al $K_{\alpha 1}$ es $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ que opera con un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA . La contribución del K_{β} de la radiación incidente es eliminada con un monocromador de grafito. La muestra es colocada en un portamuestra de polietileno de 3 cm de diámetro y 2 mm de profundidad, las medidas fueron tomadas en un rango angular (2θ) de 20° a 80° con un paso de 0.04° por 16 segundos.

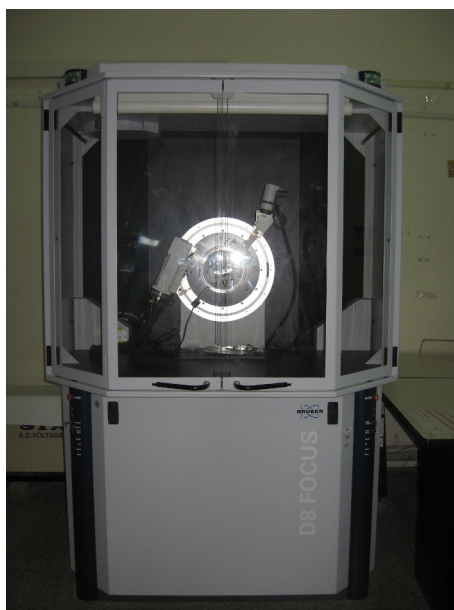


Figura 4.5: Difractómetro Bruker D8 Focus.

4.3.3. Espectroscopía Mössbauer de transmisión

En 1957 Rudolph Mössbauer descubrió el efecto que hoy lleva su nombre y que lo hizo merecedor al Premio Nobel en Física en 1961. El efecto Mössbauer [Mössbauer 58] no es más

que la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo; este fenómeno había sido buscado sin éxito durante treinta años antes de que Rudolph Mössbauer realizara accidentalmente la primera observación de absorción resonante sin retroceso en ^{191}Ir . Desde entonces la técnica experimental que explota las propiedades de este fenómeno se ha transformado en una herramienta muy utilizada para el estudio de la estructura atómica y nuclear de la materia, así también de sus propiedades químicas y magnéticas. En general, el efecto Mössbauer trata de una técnica de resonancia nuclear que utiliza la emisión libre de retroceso de rayos gamma desde un núcleo radiactivo, seguido por la absorción selectiva de dichos fotones en otro núcleo cercano. El fenómeno es extremadamente sensible a pequeñas diferencias entre la estructura del núcleo emisor y el núcleo absorbente. La absorción depende fuertemente del estado electrónico, químico y magnético de los átomos que componen el material bajo estudio [Cranshaw 74].

La técnica Mössbauer consiste en utilizar el mismo tipo de núcleos en dos sólidos, uno es el núcleo en estado excitado (de radiación) y el otro en estado fundamental (absorbente); así el segundo absorbe la radiación gamma del primero. Lo interesante es que si un sólido se mueve con relación al otro a una velocidad tan baja como un milímetro por segundo, la resonancia es destruida por el efecto Doppler.

Para entender el mecanismo del efecto Mössbauer es necesario comprender algunos de sus principios fundamentales, los cuales se detallan a continuación.

Absorción resonante

Para que ocurra la absorción resonante es necesario que durante la emisión y la absorción de la radiación, los núcleos correspondientes no retrocedan ya que este retroceso toma parte de la energía de la radiación que, en el caso de núcleos libres, produce un corrimiento en la línea de emisión y absorción (generalmente mayor que el ancho natural de la línea correspondiente a la transición nuclear y que hace que se pierda la armonía del proceso resonante). El corrimiento entre la línea de emisión y de absorción debido a la energía de retroceso E_r de los núcleos se muestra en la figura 4.6.

La condición para que ocurra la resonancia se cumple cuando un átomo está sujeto a la malla cristalina de un sólido y la energía de retroceso es tal que no se altera la estructura cristalina. En este caso, el átomo emisor sólo puede excitar fonones del cristal; sin embargo, también puede ocurrir que la energía de retroceso sea menor que la energía de excitación fonónica y entonces es el cristal que como un todo retrocede, lográndose así que la línea de emisión no sufra ningún cor-

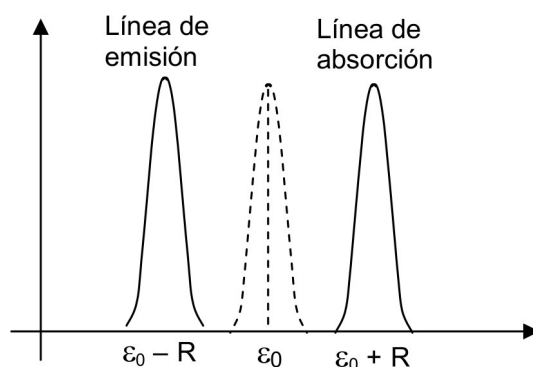


Figura 4.6: Corrimiento de las líneas de emisión y de absorción

rimiento; esto es, la energía del fotón emitido es esencialmente igual a la energía de la transición nuclear y puede absorberse en un proceso de absorción sin excitación fonónica. Así, en promedio la energía transmitida a la red a lo largo de muchos procesos, es la energía de retroceso del átomo libre. Algo sumamente importante es que la absorción o emisión resonante sin retroceso se optimiza si el núcleo está fuertemente ligado a una red cristalina a baja temperatura.

Forma de la línea de absorción

Para obtener un espectro Mössbauer la fuente de rayos γ utilizada consiste en núcleos emisores en estado excitado, empotrados en una matriz cristalina. La radiación emitida por estos núcleos es reabsorbida por los núcleos del sistema bajo estudio. La energía efectiva del rayo γ puede modificarse si la fuente y el absorbedor están en movimiento relativo con una velocidad V , de tal manera que la energía difiere de E_γ por un pequeño corrimiento Doppler $\varepsilon = (V/c)E_\gamma$. Si los valores de E_γ de la fuente y el absorbedor coinciden a una cierta velocidad, la absorción resonante tendrá un máximo y el número de cuentas del detector tendrá un mínimo. A velocidades mayores o menores, la resonancia disminuirá hasta que sea cero. El aspecto de un espectro Mössbauer en una gráfica de la intensidad transmitida en función de la velocidad Doppler entre la fuente y el absorbedor, es decir, versus la energía efectiva del rayo γ es mostrado en la figura 4.7.

Interacciones observables

Las energías de los niveles nucleares dependen de diversas interacciones entre las cuales están las interacciones entre el núcleo y los electrones que lo rodean, las cuales son llamadas interacciones hiperfinas. Las principales interacciones son:

1. **Interacción monopolar eléctrica.**- en un determinado material puede existir una diferen-

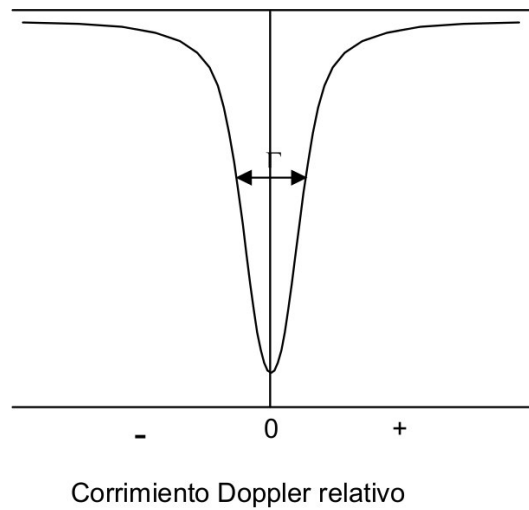


Figura 4.7: Espectro Mössbauer de transmisión en función del corrimiento Doppler

cia de energía entre los niveles fundamental y excitado del absorbente y la fuente, debido a la diferencia de densidades electrónicas en el volumen finito del núcleo atómico en el absorbente y la fuente. La contribución de la energía de interacción entre la carga del núcleo y el potencial debido a los electrones de su entorno da lugar al corrimiento isomérico. Así, el parámetro observable se denomina corrimiento isomérico (δ).

2. **Interacción cuadrupolar eléctrica.**- esta interacción se da entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el gradiente de campo eléctrico debido a los electrones (depende de la distribución de carga electrónica). Esta distribución está dominada por la estructura, las ligaduras atómicas y la distribución de los orbitales. El parámetro observable se denomina desdoblamiento cuadrupolar (Δ_Q).
3. **Interacción dipolar magnética.**- esta interacción se da entre el momento dipolar magnético del núcleo y el campo magnético en la posición del núcleo. Este campo se debe a una fuente externa o interna (comportamiento magnético del material). En este caso se desdoblan tanto el estado fundamental como el excitado. El parámetro observable es el campo magnético efectivo ($B_{h,f} \approx \Delta_M$).

El corrimiento isomérico, el desdoblamiento cuadrupolar y el campo magnético efectivo son la principal información extraída de un espectro Mössbauer.

Condiciones de medida

Se realizaron medidas de espectroscopía Mössbauer a las muestras sintetizadas y nanoestructuradas. Estas medidas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Archeometría y Espectroscopía Mössbauer de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. El equipo utilizado es un espectrómetro convencional de transmisión con una fuente radiactiva de ^{57}Co difundida en una matriz de rodio (véase la figura 4.8). La velocidad fue calibrada con una lámina de nitropusiato de sodio. Las muestras fueron colocadas en un portamuestra de polietileno de 1 cm de diámetro interior, se utilizaron 50mg de muestra para cada medida. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente con una duración aproximada de 24 horas. Los espectros se analizaron con el programa NORMOS [Brand 95].

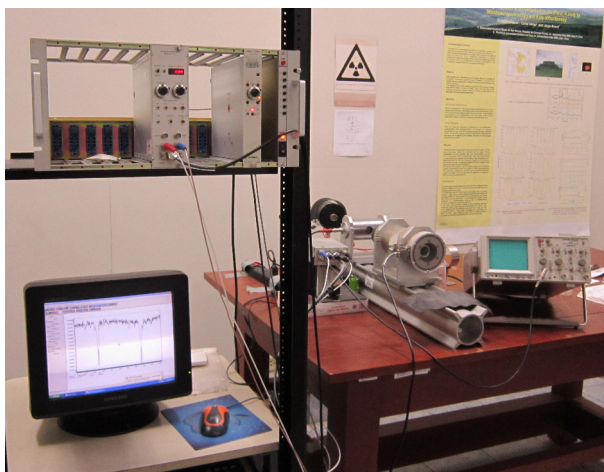


Figura 4.8: Arreglo experimental del espectrómetro Mössbauer.

4.3.4. Magnetometría de muestra vibrante

La magnetometría de muestra vibrante es una técnica que aprovecha la propiedad que poseen algunos materiales de adquirir un momento magnético neto. La forma como interactúan los momentos magnéticos produce la aparición de dominios magnéticos (son organizaciones de momentos magnéticos que poseen la misma dirección dentro de un material, ya que la suma vectorial de estos momentos da como resultado el campo magnético interno del material) y las diferentes clases de ordenamientos magnéticos de la materia (diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos o ferrimagnéticos). Esta técnica nos proporciona un ciclo que muestra la historia de magnetización del material, llamada curva o ciclo de histéresis, que es una representación gráfica de los diferentes estados por los que pasa el material a lo largo del

ciclo de trabajo.

El magnetómetro de muestra vibrante realiza mediciones de la inducción magnética debido al movimiento relativo entre un grupo de bobinas detectoras y una muestra. Una muestra magnética oscila (generalmente en la dirección z) en la cercanía de una configuración de bobinas detectoras. Esta oscilación genera un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas. De acuerdo a la ley de inducción de Faraday se inducirá un voltaje en las bobinas proporcional a la magnetización de la muestra. La magnetización de la muestra puede ser variada utilizando un campo magnético externo H generado por un electroimán para la obtención de la curva de histéresis de la muestra. En la figura 4.9 se muestra un esquema simple de la ubicación de la muestra y de las bobinas en el equipo de magnetometría de muestra vibrante.

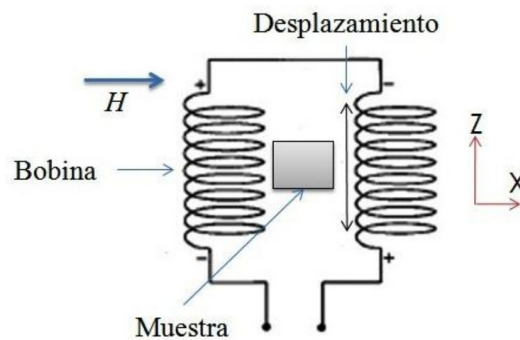


Figura 4.9: Disposición esquemática de la dirección de desplazamiento de la muestra y la ubicación de las bobinas en el magnetómetro de muestra vibrante.

Condiciones de medida

Las muestras fueron tomadas en las instalaciones del Laboratorio de Compuestos Superconductores de Sistemas Nanoestructurados del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), en un magnetómetro marca Versa-Lab modelo Quantum Design (véase la figura 4.10); cuya frecuencia de oscilación fue $\omega=40$ Hz y el campo máximo aplicado fue de 20 kOe.



Figura 4.10: Magnetómetro de muestra vibrante Versa-Lab modelo Quantum Design.

Capítulo 5

Resultados y discusión

A continuación se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos mediante el proceso de síntesis y nanoestructuración de las muestras sólidas, analizándolas y caracterizándolas haciendo uso de las diferentes técnicas descritas anteriormente (véase el capítulo 4). Con el fin de estudiar la reproducibilidad del método de síntesis y nanoestructuración se prepararon y estudiaron dos bloques diferentes de muestras, las cuales son identificadas como serie A y B. La discusión de los resultados obtenidos de ambas series se discuten en el presente capítulo, adjuntando las gráficas correspondientes a la serie A; mientras las gráficas correspondientes a la serie B se encuentran en el apéndice B.

5.1. Caracterización de la muestra sólida

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante el proceso de síntesis de la muestra cristalina ω - Al_7Cu_2Fe (la cual es llamada muestra sólida). Primero se discuten los resultados obtenidos inmediatamente después del proceso de síntesis (muestra sin tratamiento térmico) y luego se presentan los resultados luego de tratar térmicamente a las muestras.

5.1.1. Microscopía electrónica de barrido

Mediante esta técnica podemos observar la morfología del sistema en estudio y complementariamente obtener un análisis químico de la muestra, el cual nos da información cuantitativa de los elementos presentes.

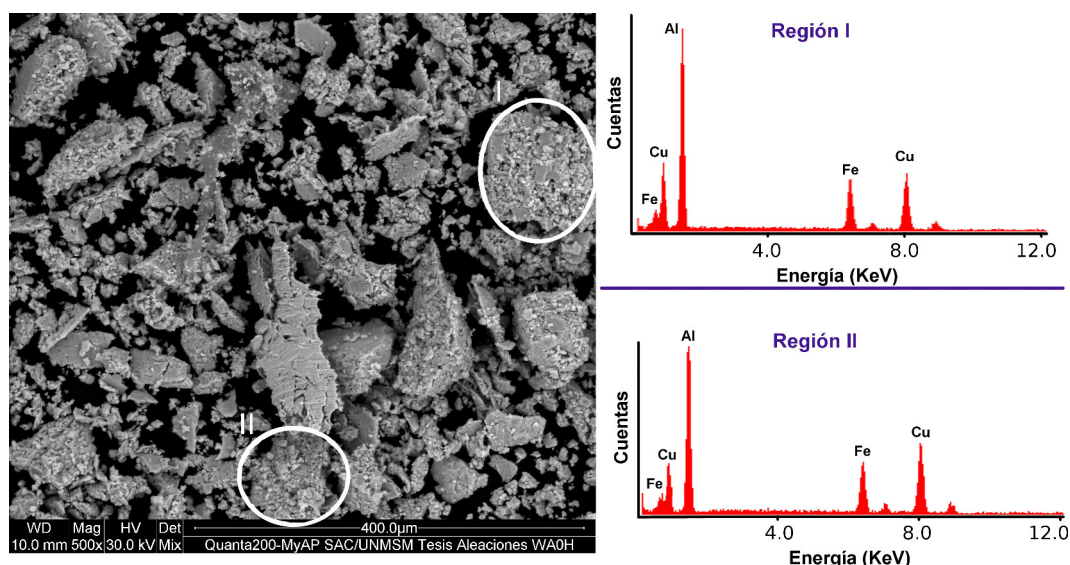


Figura 5.1: (Izquierda) micrografía MEB de la fase ω -AlCuFe de la muestra tratada térmicamente. (Derecha): análisis químico de las regiones I y II encerradas por los círculos blancos en el lado izquierdo.

Cuadro 5.1: Porcentaje en peso (Wt. %) y atómico (At. %) de los elementos constituyentes Al, Cu, Fe y fórmula estequiométrica de las regiones.

	Elemento	Wt. %	At. %	Fórmula estequiométrica
Región I	Al (K_{α})	53.84	72.48	$Al_{73}Cu_{18}Fe_9$
	Cu (K_{α})	31.87	18.22	
	Fe (K_{α})	14.29	9.30	
Región II	Al (K_{α})	57.54	75.27	$Al_{75}Cu_{15}Fe_{10}$
	Cu (K_{α})	27.49	15.27	
	Fe (K_{α})	14.97	9.46	

Muestra después del tratamiento térmico

La figura 5.1 muestra la micrografía correspondiente a la fase ω -Al₇Cu₂Fe tratada térmicamente. La imagen del lado izquierdo muestra la morfología de esta fase, donde se puede observar una ligera variación en los colores de las aglomeraciones de cristales. Como es sabido, un cambio de coloración en la superficie de una muestra da a entender una variación en estequiometría debido a una diferencia de la carga electrónica en esa región. En este caso, a razón de esta pequeña

variación, se escogieron dos regiones para hacer el análisis químico, las cuales llamamos región I y II (marcadas con círculos en la figura 5.1). A estas regiones se les realizó análisis químico: los respectivos espectros se pueden observar en la parte derecha de la figura 5.1. En el cuadro 5.1 se muestra el análisis cuantitativo de los espectros. Así, se comprueba que tanto la región I y la región II corresponden a la fase ω - $AlCuFe$ a pesar de su ligera variación en la estequiometría y el color de su superficie, ya que están dentro del rango composicional de dicha fase como se vió en el diagrama de fases de la aleación $AlCuFe$ (véase la figura 3.1). Vale la pena indicar que para determinar las fórmulas estequiométricas presentadas en el cuadro 5.1 se despreció el porcentaje de oxígeno debido a que este no sobrepasa el 2 %; dicho criterio se aplica a todos los cálculos de las fórmulas estequiométricas realizados en adelante.

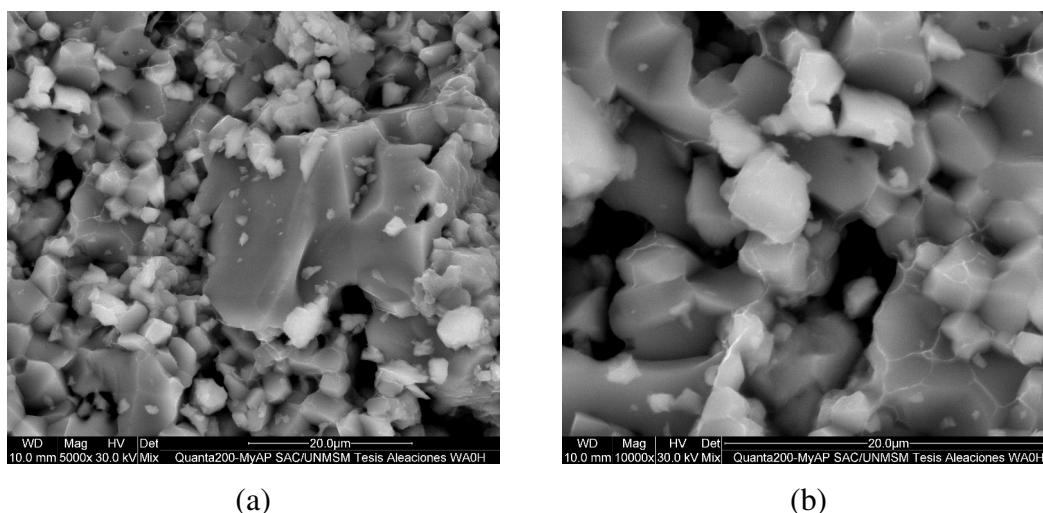


Figura 5.2: Micrografías MEB de la aleación $AlCuFe$ tomadas a diferentes aumentos (a) 5000x y (b) 10000x .

La figura 5.2 muestra la morfología de esta fase donde no hay indicios de aleaciones amorfas y/o fases cuasicristalinas. Análogamente, también se realizó un análisis químico a esta parte de la muestra, donde la fórmula estequiométrica es $Al_{71}Cu_{19}Fe_{10}$, lo cual comprueba una vez más que la aleación pertenece a la fase ω - $AlCuFe$.

5.1.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X nos permite caracterizar estructuralmente las muestras sintetizadas. Así, a partir de sus picos de difracción se puede obtener información relevante de la muestra, como por ejemplo determinar las fases presentes y estimar el tamaño de grano.

Muestras antes y después del tratamiento térmico

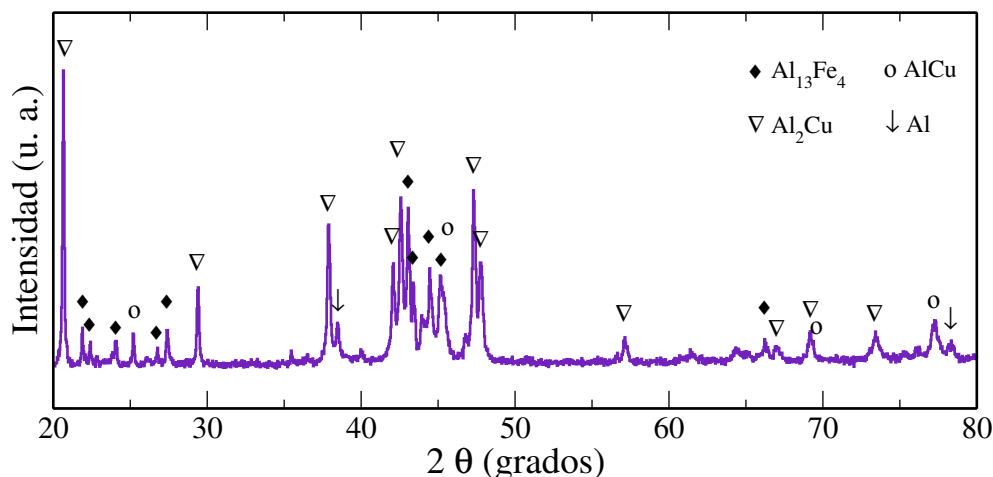


Figura 5.3: Difractograma de la aleación $AlCuFe$ (serie A) antes de ser tratada térmicamente. Se indican las fases presentes en la muestra.

Cuadro 5.2: Porcentaje de la presencia de las fases cristalinas metaestables λ - $Al_{13}Fe_4$, θ - Al_2Cu , η - $AlCu$ y Al en la muestra sintetizada antes de ser tratada térmicamente, obtenido mediante refinamiento Rietveld.

Fase	Fórmula estequiométrica	%
λ	$Al_{13}Fe_4$	42.51
θ	Al_2Cu	44.89
η	$AlCu$	7.74
	Al	4.86

En la figura 5.3 se observa el difractograma de la muestra sintetizada sin tratamiento térmico, donde todavía no hay presencia de la fase buscada (ω - $AlCuFe$), sino más bien se encuentran presentes fases cristalinas metaestables identificadas como $Al_{13}Fe_4$ (fase- λ), Al_2Cu (fase- θ), $AlCu$ (fase- η) y un remanente de Al (algunas de las características de estas fases fueron descritas en el capítulo 3). El porcentaje de presencia de dichas fases se obtuvo mediante refinamiento Rietveld (véase el cuadro 5.2). Es importante mencionar que las fases cristalinas antes nombradas también son afines a la fase icosaedral (cuasicristal i - $AlCuFe$) [Pillaca 13], [Taquire 09], [Avar 08], [Yaro 08].

Las fases presentes en la muestra sintetizada son metaestables, por ello es necesario realizar un tratamiento térmico a las muestras con el fin de reordenar los átomos y lograr que se forme la fase deseada. Este tratamiento térmico se realizó a 600°C durante 48 horas (para detalles de la elección de la temperatura ideal para el tratamiento térmico véase el apéndice A). Luego del tratamiento térmico, las muestras ya no presentan las fases cristalinas vistas en la figura 5.3. Al contrario, sólo hay evidencia de la fase ω -AlCuFe.

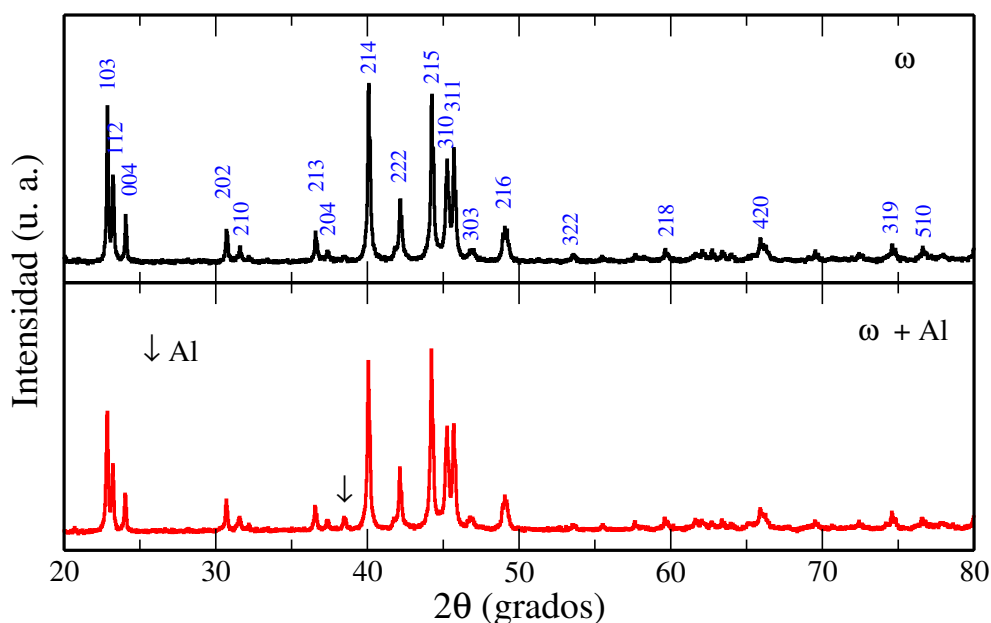


Figura 5.4: Difractogramas de la aleación AlCuFe luego del tratamiento térmico. En la parte superior se observa la presencia de la fase- ω pura y debajo la fase- ω conteniendo un pequeño remanente de Al. Los índices de Miller (de color azul) fueron extraídos por medio del *Software* PCPDFWIN empleando el PDF Nro 65-1685.

Debido a la capacidad de los equipos e instrumentos usados en el proceso de síntesis se procesaron muestras en pequeñas cantidades (cada muestras ~ 1.0 g). Algunas de estas muestras presentan solamente la fase ω (véase el cuadro superior de la figura 5.4), mientras que otras presentan la fase ω más un pequeño remanente de Al (véase el cuadro inferior de la figura 5.4) esto es a causa del alto contenido de este elemento en la aleación. En general, la figura 5.4 (ambos cuadros) muestra patrones de difracción con alta calidad estructural. Vale la pena mencionar que los picos presentes en los difractogramas de la figura 5.4 están en buen acuerdo con los reportados en la literatura [Laplanche 10].

Para calcular el tamaño de grano promedio, $\langle D \rangle$, se empleó la fórmula de Scherrer utilizando el pico correspondiente a la posición angular $2\theta=40.09^\circ$ (para mayores detalles sobre este cálculo puede revisar la referencia [Pillaca 13]). El tamaño de grano promedio de la muestra correspondiente a la figura 5.4-(a) es ~ 96 nm y para 5.4-(b) es ~ 76 nm.

5.1.3. Espectroscopía Mössbauer de transmisión

Muestras antes y después del tratamiento térmico

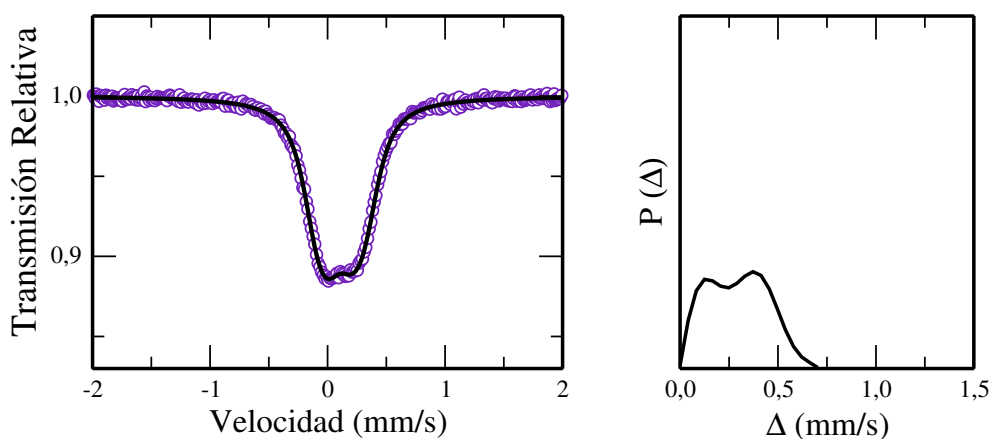


Figura 5.5: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra antes de ser tratada térmicamente (serie A). A la derecha se muestra la distribución de los desdoblamientos cuadrupolares $P(\Delta)$.

Como se indicó en la sección previa, las fases presentes en la muestra antes de ser tratada térmicamente son $Al_{13}Fe_4$ (*fase-λ*), Al_2Cu (*fase-θ*), $AlCu$ (*fase-η*) y Al . Además, como es sabido la técnica de espectroscopía Mössbauer solo estudia el entorno local de los átomos de Fe , razón por la cual, la figura 5.5 representa a la *fase-λ* ($Al_{13}Fe_4$). Para el ajuste se utilizó el modelo de distribución de cuadrupolos con un ancho de línea $\Gamma = 0,248 \text{ mm/s}$ tomando como referencia trabajos previos [Pillaca 13], [Taquire 09]. El ajuste del espectro Mössbauer es representado por la línea negra sólida que se encuentra por encima de los datos experimentales representados por los círculos morados (véase la figura 5.5). Al costado derecho de esta figura se encuentra su correspondiente curva de distribución de los desdoblamientos cuadrupolares $P(\Delta)$. Los parámetros hiperfinos correspondientes a la fase $Al_{13}Fe_4$ de la serie A son $\langle \delta \rangle = 0.222 \text{ mm/s}$ y $\langle \Delta \rangle = 0.296 \text{ mm/s}$. Similarmente, para la muestra de la serie B se tienen los valores $\langle \delta \rangle = 0.215 \text{ mm/s}$ y $\langle \Delta \rangle = 0.328 \text{ mm/s}$, los cuales están en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura [Chittaranjan 91].

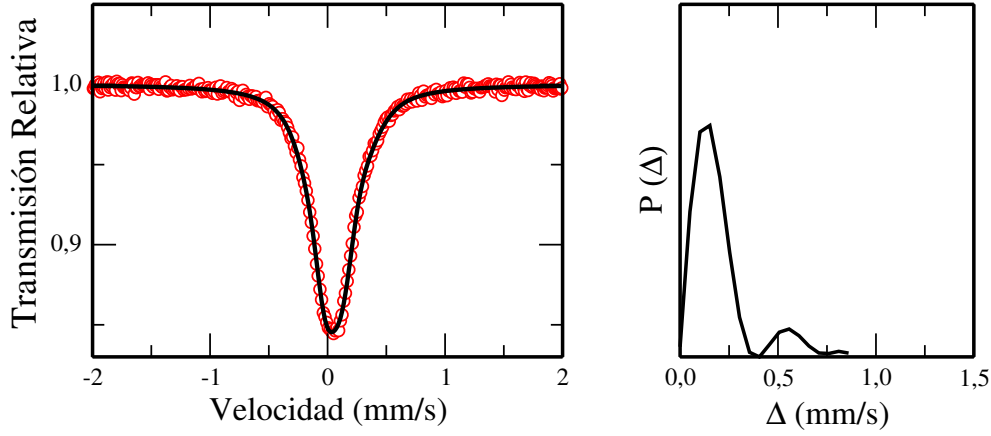


Figura 5.6: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra tratada térmicamente (serie A). A la derecha se muestra la distribución de los desdoblamientos cuadrupolares $P(\Delta)$.

La figura 5.6 muestra el espectro Mössbauer de la muestra tratada térmicamente; es decir, la muestra correspondiente a la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Para este ajuste también se utilizó una distribución de desdoblamientos cuadrupolares con un ancho de línea $\Gamma = 0,248\text{mm/s}$ [Pillaca 13], [Taquire 09]. El ajuste del espectro Mössbauer es representado por la línea negra sólida que se encuentra por encima de los datos experimentales representados por los círculos rojos (véase la figura 5.6), al costado derecho de esta figura se encuentra su correspondiente curva de distribución de los desdoblamientos cuadrupolares $P(\Delta)$. Los parámetros hiperfinos correspondientes a la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ de la serie A son $\langle\delta\rangle=0.170\text{ mm/s}$ y $\langle\Delta\rangle=0.198\text{ mm/s}$. Similarmente, para la serie B se obtiene $\langle\delta\rangle=0.173\text{ mm/s}$ y $\langle\Delta\rangle=0.185\text{ mm/s}$, los cuales están en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura [Srinivas 91][Kataoka 88].

5.1.4. Magnetometría de muestra vibrante

Muestras antes y después del tratamiento térmico

En la figura 5.7 se observa las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado $M(H)$ de las muestras (serie A) antes del tratamiento térmico (de color morado) y la tratada térmicamente (de color rojo). En la misma figura 5.7 se encuentra insertado un cuadro que muestra una ampliación de la zona donde se puede observar el campo coercitivo y la magnetización de remanencia. Los valores de los parámetros magnéticos de la muestra antes del tratamiento térmico son $H_c=39.097\text{ Oe}$, $M_r=0.058\text{ emu/gr}$ y $M_s=1.085\text{ emu/gr}$, mientras que los

de la muestra tratada térmicamente son $H_c=19.684$ Oe, $M_r=0.015$ emu/gr y $M_s=0.449$ emu/gr.

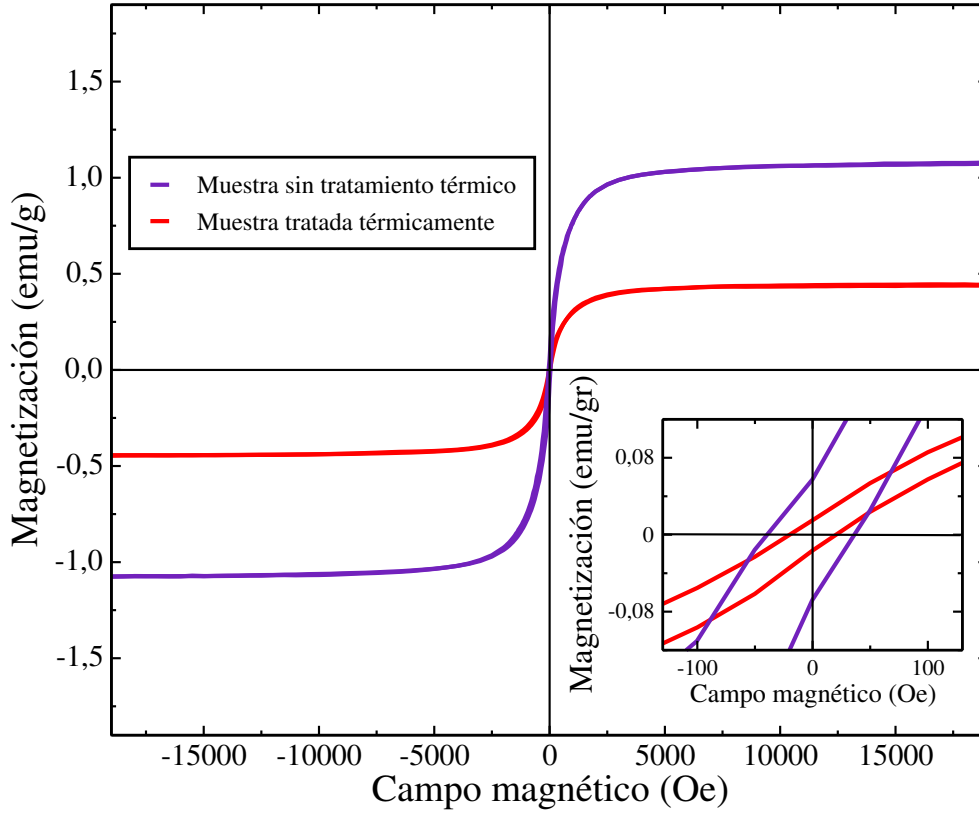


Figura 5.7: Curva de magnetización de la muestra (serie A) antes y después del tratamiento térmico. Además, se ha insertado una ampliación de los resultados alrededor del campo cero para mostrar que se tiene efectivamente una curva de histéresis.

La magnetización de saturación (M_s) ha sido calculada siguiendo el modelo propuesto por Chernikov [Chernikov 93] (para mayores detalles sobre estos cálculos puede revisar la referencia [Pillaca 13]). La magnetización remanente y el campo coercitivo han sido obtenidos directamente de la figura 5.7.

La curva de histéresis de la muestra antes del tratamiento térmico evidencia un comportamiento ferromagnético débil. Más aún sus parámetros magnéticos son mayores a la muestra correspondiente a la *fase- ω* ; esto es a causa que en la muestra sin tratamiento térmico aun no está presente la *fase- ω* . Así, la fase que presenta magnetismo vendría a ser la *fase- λ* .

En el caso ideal la fase ω - Al_7Cu_2Fe posee un comportamiento paramagnético (es decir en

el caso de que la muestra sea un monocristal). Sin embargo, nuestra muestra es policristalina lo que hace que se observe un comportamiento ferromagnético débil debido a los bordes de grano, lo que es corroborado por los valores de los parámetros magnéticos y el ciclo de histéresis observado en la figura 5.7.

5.2. Caracterización de la muestra nanoestructurada

Las medidas de las muestras que se presentan a continuación son identificadas de acuerdo a su tiempo de molienda. Por ejemplo, la muestra 0 h es la muestra sólida tratada térmicamente; similarmente, la muestra 0.5 h es la muestra sólida molida durante 30 minutos (nanoestructuración); la muestra 1 h es la muestra molida durante 1 hora y así sucesivamente, hasta la muestra 5 h que es aquella molida durante 5 horas.

5.2.1. Microscopía electrónica de barrido

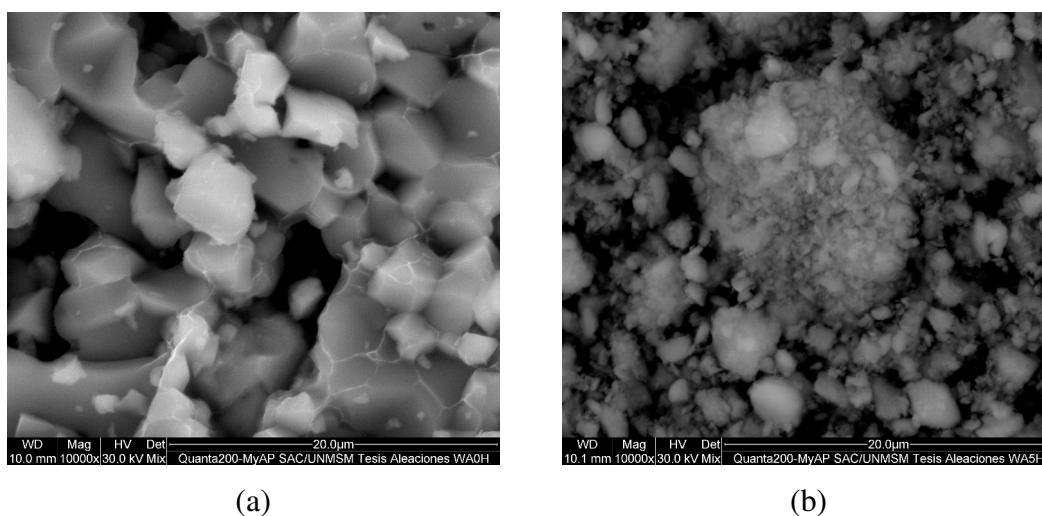


Figura 5.8: Micrografías de la fase ω -AlCuFe (a) muestra a cero horas de molienda y (b) muestra molida durante cinco horas (imágenes tomadas a las mismas condiciones experimentales). Aumento de 10000x.

La figura 5.8 muestra la comparación de la morfología de las muestras en estado inicial (cero horas de molienda) y en estado final (luego de cinco horas de molienda). Se observa claramente que mediante el proceso de nanoestructuración se ha reducido el tamaño promedio de los cristallitos. El análisis químico de las muestras presentadas en la figura 5.8 se encuentra en el cuadro 5.3.

Allí se puede observar que las fórmulas estequiométricas de ambas muestras están dentro del rango composicional de la fase ω - $AlCuFe$, lo que quiere decir que luego de la nanoestructuración la muestra sigue identificándose como la fase ω - $AlCuFe$.

Cuadro 5.3: Fórmulas estequiométricas de las muestras a cero y cinco horas de molienda obtenido de las medidas de análisis químico a las muestras que se observan en la figura 5.8.

Muestra	Fórmula estequiométrica
0 horas	$Al_{71}Cu_{19}Fe_{10}$
5 horas	$Al_{74}Cu_{17}Fe_9$

5.2.2. Difracción de rayos X

En el capítulo anterior se describió el proceso de molienda. Aquí nos concentramos en el estudio de la evolución estructural de las muestras tras ser sometidas a este proceso. En la figura 5.9 se muestran los difractogramas de las muestras nanoestructuradas (secuencialmente de acuerdo al tiempo de molienda). La estabilidad estructural de la fase ω se evidencia al no notarse la formación de otras fases durante este proceso, con lo que se comprueba que la fase ω - $AlCuFe$ es estable bajo los procesos de la molienda mecánica. También se puede observar que mientras aumenta el tiempo de molienda los picos de difracción sufren una reducción en la intensidad y un aumento en su ancho de donde se puede inferir que se está provocando una reducción en el tamaño de grano.

El cálculo del tamaño de grano promedio $\langle D \rangle$ se realizó haciendo uso de la fórmula de Scherrer (para mayores detalles puede revisar la referencia [Pillaca 13]), para lo cual se utilizó el pico principal correspondiente a la posición angular de $\sim 40.05^\circ$. Así, el tamaño de grano promedio de las muestras nanoestructuradas se muestra en el cuadro 5.4. De la figura 5.9 se puede observar que en el inicio hay una reducción notable del tamaño de grano, mientras que a medida que pasa el tiempo $\langle D \rangle$ se estabiliza en aproximadamente 17 nm. Sin embargo, vale la pena mencionar que se realizó refinamiento Rietveld a las muestras pertenecientes a la serie A, donde los tamaños de grano obtenidos mediante este proceso se encuentran detallados en el apéndice C.

Es importante estudiar la dependencia funcional del tamaño de grano promedio con el tiempo de molienda. Para realizar esto se ha considerado un ajuste de tipo ley de potencia tal como se

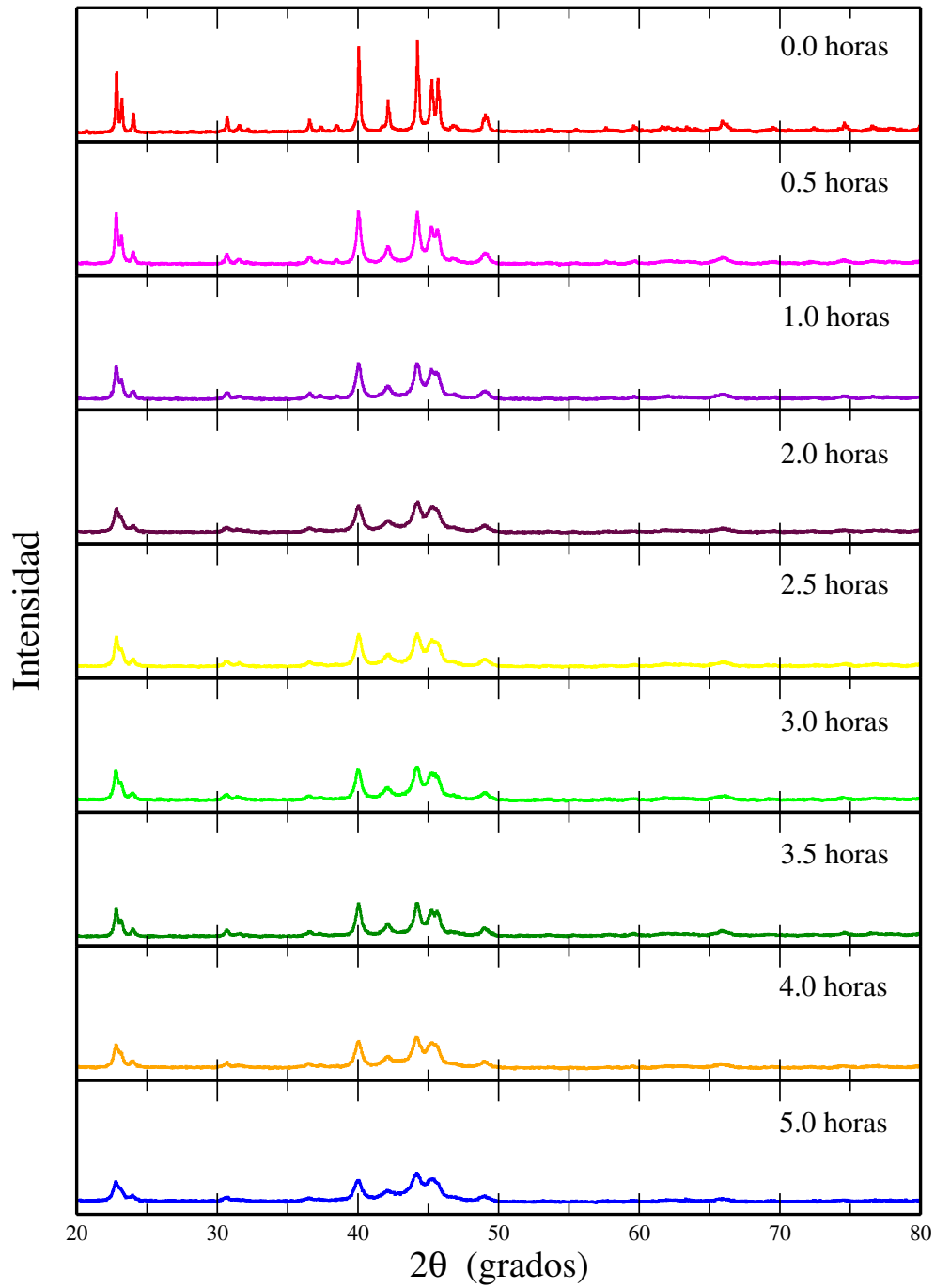


Figura 5.9: Difractogramas de la fase ω -AlCuFe sometida al proceso de nanoestructuración por molienda mecánica (serie A). En cada difractograma se indica el tiempo de molienda respectivo.

observa en la figura 5.10, representado por la curva roja y cuya forma es la siguiente:

$$\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle + a_1 t^{\alpha_1}. \quad (5.1)$$

Cuadro 5.4: Tamaño de grano promedio $\langle D \rangle$ de la fase $\omega\text{-AlCuFe}$ durante el proceso de nanoestructuración. Para este cálculo se ha considerado el pico de difracción (214) y la fórmula de Debye Scherrer.

Tiempo de molienda (horas)	Serie A $\langle D \rangle$ (nm)	Serie B $\langle D \rangle$ (nm)	Promedio $\langle D \rangle$ (nm)
0.0	76.34	87.65	81.99
0.5	27.90	34.96	31.43
1.0	21.24	33.48	27.36
2.0	16.54	24.74	20.64
2.5	19.10	28.76	23.93
3.0	17.90	27.51	22.71
3.5	21.10	25.08	23.09
4.0	18.27	25.01	21.64
5.0	16.54	21.35	18.95

La relación anterior solo es válida para el intervalo de tiempo de 0 a 5 horas. Los valores de este

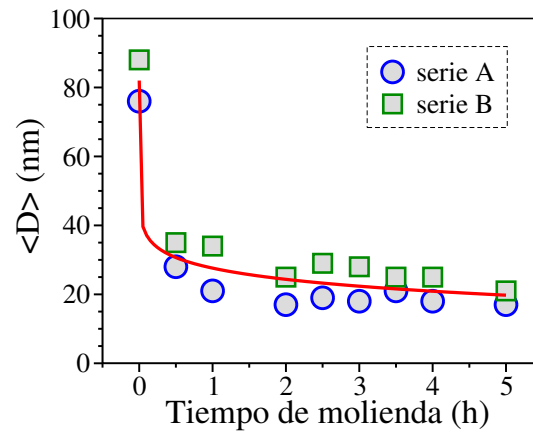


Figura 5.10: Evolución del tamaño de grano promedio $\langle D \rangle$ en función del tiempo de molienda. Cada tipo de símbolo corresponde a cada serie (A y B) y la línea roja indica el ajuste $\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle + a_1 t^{\alpha_1}$ con los valores $\langle D_0 \rangle = 82,006 \text{ nm}$, $a_1 = 54,403 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-0,084}$ y $\alpha_1 = 0,084$.

ajuste son:

$$\langle D_0 \rangle = 82,006 \text{ nm}, \quad a_1 = 54,403 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-0,084} \quad \text{y} \quad \alpha_1 = 0,084.$$

5.2.3. Espectroscopía Mössbauer de transmisión

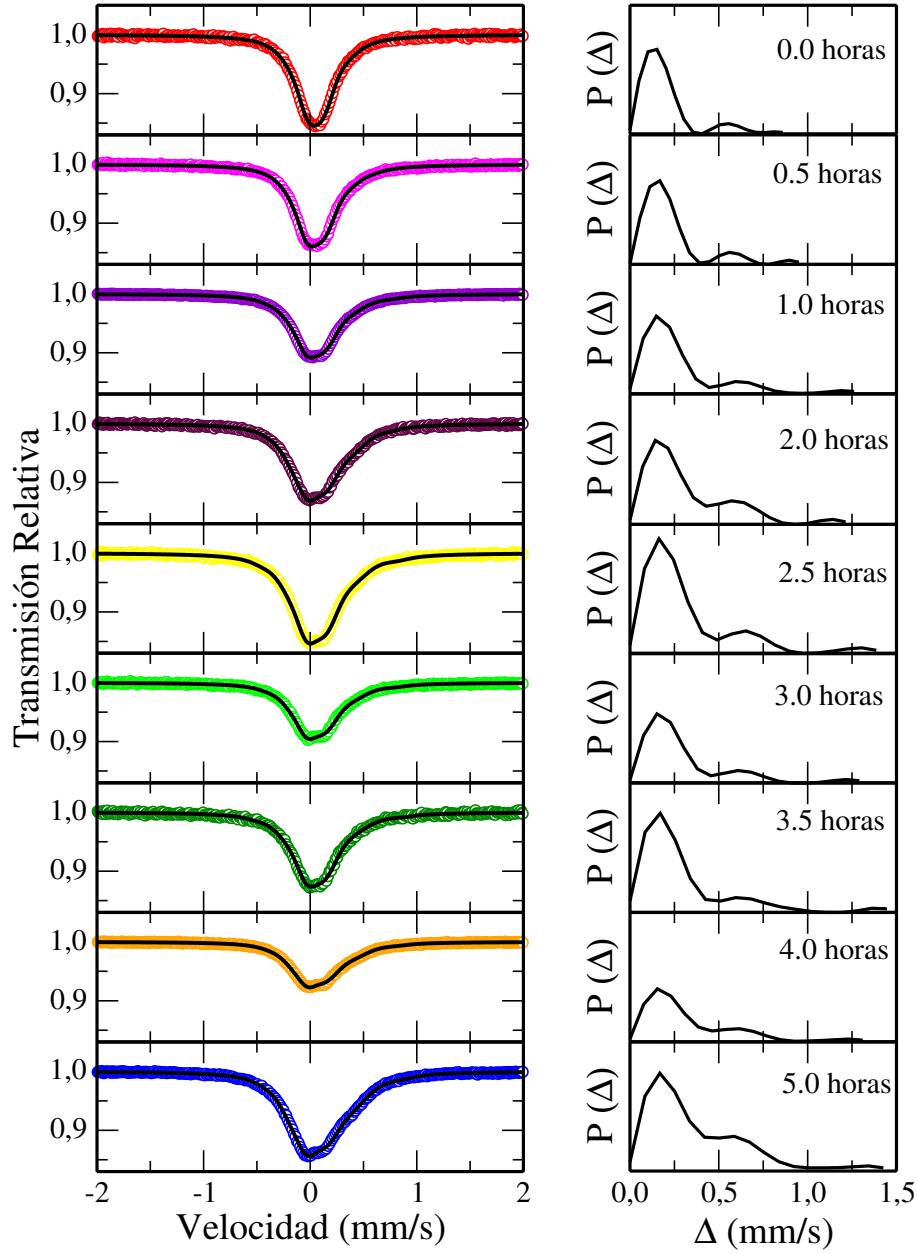


Figura 5.11: Espectros Mössbauer de la fase ω -AlCuFe molida a diferentes tiempos (indicados en cada panel). Las curvas de la derecha corresponden a las distribuciones de desdoblamiento cuadrupolar $P(\Delta)$.

La figura 5.11 muestra los espectros Mössbauer de las muestras durante el proceso de nanoestructuración con sus correspondientes curvas de distribución cuadrupolar, las cuales han

sido obtenidas mediante el ajuste de los datos experimentales. Los datos experimentales están representados por círculos de diferentes colores de acuerdo al tiempo de molienda, mientras que los ajustes están representados por líneas sólidas negras.

Los parámetros hiperfinos como el corrimiento isomérico ($\langle\delta\rangle$) y el desdoblamiento cuadrupolar ($\langle\Delta\rangle$) para todas las muestras nanoestructuradas (de ambas series, A y B) se presentan en el cuadro 5.5.

Cuadro 5.5: Parámetros hiperfinos $\langle\delta\rangle$ y $\langle\Delta\rangle$ de la fase $\omega\text{-AlCuFe}$ durante el proceso de nanoestructuración. Los valores del corrimiento isomérico están referidos al $\alpha\text{-Fe}$.

Tiempo de molienda (horas)	Serie A		Serie B	
	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\Delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\Delta\rangle$ (mm/s)
0.0	0.170(2)	0.198(2)	0.173(6)	0.185(1)
0.5	0.179(4)	0.229(2)	0.175(1)	0.214(2)
1.0	0.184(7)	0.277(1)	0.183(3)	0.264(1)
2.0	0.197(3)	0.317(2)	0.182(7)	0.265(3)
2.5	0.191(1)	0.317(2)	0.184(4)	0.291(1)
3.0	0.188(3)	0.294(3)	0.187(9)	0.302(1)
3.5	0.184(7)	0.295(4)	0.190(1)	0.316(1)
4.0	0.200(7)	0.324(2)	0.195(8)	0.339(3)
5.0	0.208(6)	0.370(1)	0.197(4)	0.348(2)

Es importante señalar que el incremento de los valores de los parámetros hiperfinos al aumentar el tiempo de molienda es debido al ensanchamiento de los espectros Mössbauer, como se observa en la figura 5.11. Este comportamiento es el esperado cuando se produce una reducción del tamaño de grano y un incremento de sitios de Fe en zonas intermedias (sitios intersticiales). La parte derecha de la figura 5.11 representa las curvas de distribución $P(\Delta)$ donde podemos observar que a medida que se incrementa el tiempo de molienda hay un crecimiento de otro sitio de Fe a partir de la primera hora de molienda, esto se atribuye a los sitios de Fe que se encuentran en las fronteras de grano.

En este caso también es importante encontrar la dependencia de los parámetros hiperfinos en función del tiempo de molienda. Para ello, al igual que en el caso del tamaño de grano hacemos

uso de una ley de potencia; es decir,

$$\langle \delta \rangle = \langle \delta_1 \rangle + b_1 t^{\beta_1} \quad y \quad \langle \Delta \rangle = \langle \Delta_1 \rangle + c_1 t^{\gamma_1}, \quad (5.2)$$

$$\langle \delta \rangle = \langle \delta_2 \rangle + b_2 \langle D \rangle^{\beta_2} \quad y \quad \langle \Delta \rangle = \langle \Delta_2 \rangle + c_2 \langle D \rangle^{\gamma_2}, \quad (5.3)$$

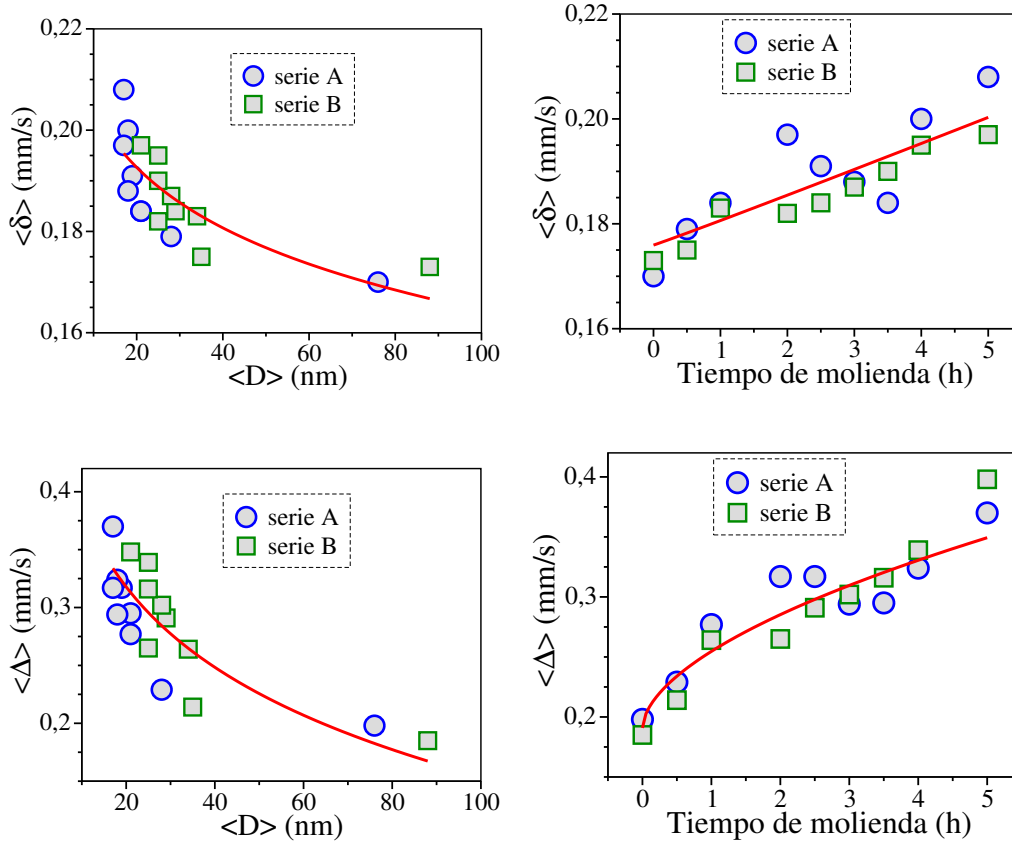


Figura 5.12: Evolución de los parámetros hiperfinos de la fase ω -AlCuFe correspondiente a las series A y B en función del tamaño de grano promedio (izquierda) y del tiempo de molienda (derecha). Las líneas sólidas rojas corresponden al ajuste tipo ley de potencia indicado en el texto.

Para estos ajustes se consideraron los valores promedios de la serie A y B. El resultado de los ajustes, representados por las líneas sólidas rojas, se observa en la figura 5.12. Adicionalmente, en el cuadro 5.6 se indican los parámetros correspondientes.

5.2.4. Magnetometría de muestra vibrante

Las curvas de magnetización en función del campo aplicado $M(H)$ de las muestras nanoestructuradas de la fase ω -AlCuFe se muestran en la figura 5.13. De esta figura se puede

Cuadro 5.6: Coeficientes del ajuste con ley de potencia de los parámetros hiperfinos de la fase $\omega\text{-AlCuFe}$ en función del tiempo de molienda ($i = 1$) y del tamaño de grano promedio ($i = 2$)

i	$\langle\delta\rangle$			$\langle\Delta\rangle$		
	$\langle\delta_i\rangle$	b_i	β_i	$\langle\Delta_i\rangle$	c_i	γ_i
1	0.176	0.005	1.025	0.191	0.064	0.567
2	0.657	-0.416	0.037	3.340	-2.740	0.033

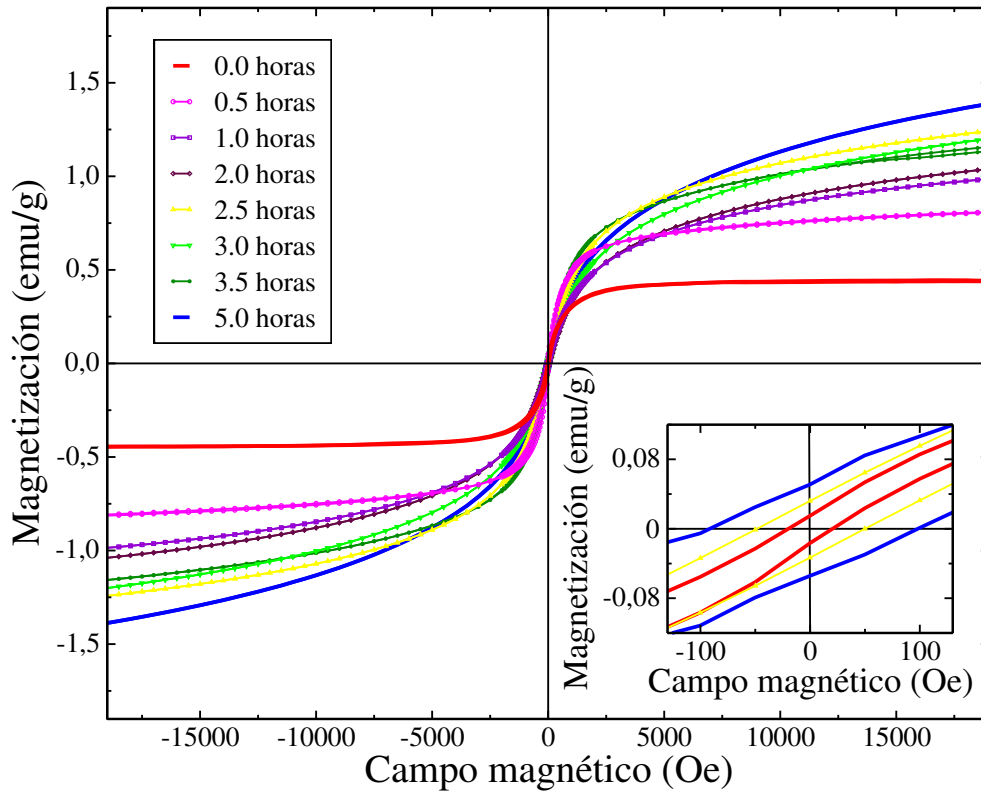


Figura 5.13: Curvas de magnetización $M(H)$, a diferentes tiempos de molienda, correspondientes a la serie A. Se ha insertado la gráfica ampliada alrededor del campo magnético nulo. Allí se puede ver con mayor detalle la curva de histéresis que presentan estas muestras.

observar que el proceso de nanoestructuración produjo un incremento de la magnetización de saturación M_s , al igual que la magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_c . Esto se evidencia en el ensanchamiento de la curva de histéresis, lo cual se observa en el cuadro insertado en la figura 5.13. Los valores de M_s , M_r y H_c (todos obtenidos de las medidas mostradas en la figura 5.13) se muestran en el cuadro 5.7. De este cuadro se nota que los valores de los parámetros

Cuadro 5.7: Valores de la magnetización de saturación M_s , magnetización de remanencia M_r y el campo coercitivo H_c de las muestras nanoestructuradas ω - Al_7Cu_2Fe correspondientes a la serie A.

Tiempo de molienda (horas)	Serie A		
	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0.0	0.449	0.015	19.684
0.5	0.854	0.049	31.801
1.0	1.063	0.026	60.856
2.0	1.176	0.036	77.012
2.5	1.389	0.032	48.348
3.0	1.368	0.041	83.266
3.5	1.245	0.041	49.390
5.0	1.602	0.051	90.953

ros magnéticos aumentan al incrementar el tiempo de molienda. Este aumento de los parámetros magnéticos indican un aumento del comportamiento magnético de la muestra nanoestructurada.

Para encontrar la dependencia de estos parámetros magnéticos (M_s , M_r y H_c) en función del tiempo de molienda y del tamaño de grano se realiza el mismo procedimiento que en el caso de los parámetros hiperfinos; es decir, se hace un ajuste del tipo ley de potencia de la forma siguiente.

Para determinar la dependencia con el tiempo de molienda se considera,

$$M_s = M_{s_1} + e_1 t^{\varepsilon_1}, \quad M_r = M_{r_1} + f_1 t^{\varphi_1}, \quad H_c = H_{c_1} + g_1 t^{\lambda_1}. \quad (5.4)$$

Asimismo, para determinar la dependencia con el tamaño de grano promedio se considera,

$$M_s = M_{s_2} + e_2 \langle D \rangle^{\varepsilon_2}, \quad M_r = M_{r_2} + f_2 \langle D \rangle^{\varphi_2}, \quad H_c = H_{c_2} + g_2 \langle D \rangle^{\lambda_2}. \quad (5.5)$$

El resultado del ajuste con ley de potencia se encuentra como una línea solida roja en las gráficas de la figura 5.14, mientras que sus valores (los parámetros de las ecuaciones de ajuste) se indican en el cuadro 5.8.

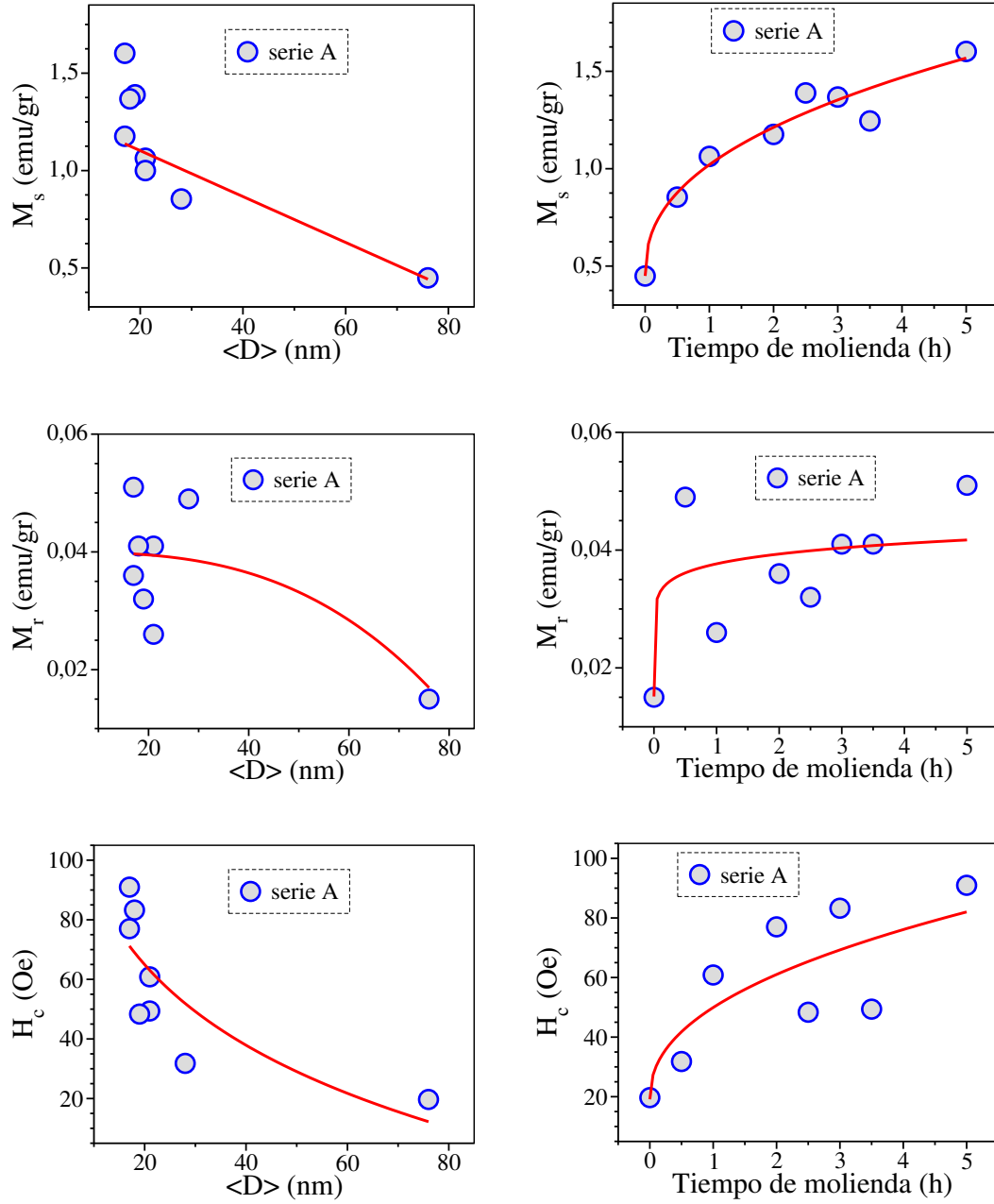


Figura 5.14: Evolución de los parámetros magnéticos de la fase ω -AlCuFe correspondiente a la serie A, en función del tamaño de grano promedio (izquierda) y del tiempo de molienda (derecha). Las líneas sólidas rojas corresponden al ajuste tipo ley de potencia indicado en el texto.

Cuadro 5.8: Coeficientes del ajuste con ley de potencia de los parámetros magnéticos de la fase ω - $AlCuFe$ en función del tiempo de molienda ($i = 1$) y del tamaño de grano promedio ($i = 2$)

i	M_s			M_r			H_c		
	M_{s_i}	e_i	ε_i	M_{r_i}	f_i	φ_i	H_{c_i}	g_i	λ_i
1	0.448	0.577	0.402	0.015	0.023	0.103	19.127	30.801	0.444
2	1.338	-0.012	0.999	0.040	-7.381×10^{-8}	2.921	1121.89	-947.555	0.036

5.3. Comparación entre los cristales periódico y aperiódico

Uno de los objetivos de la presente tesis es el estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas de la fase cristalina ω - Al_7Cu_2Fe (desarrollado en las secciones anteriores del presente capítulo). Además, otro objetivo de este trabajo es el estudio comparativo entre dos fases cercanas en estequiometría pero muy diferentes estructuralmente; es decir, determinar las similitudes y diferencias del proceso de nanoestructuración tanto del sistema cristalino ω - Al_7Cu_2Fe y la fase cuasicristalina i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$. Los datos concernientes a la fase ω han sido presentados en las secciones anteriores. Por otro lado, los datos correspondientes a la fase i han sido tomados de la tesis de maestría de M. Pillaca [Pillaca 13] donde se desarrolla un trabajo similar en la fase i . Vale la pena recalcar que para hacer una comparación adecuada de los resultados en ambas fases ambos trabajos fueron desarrollados siguiendo un estricto patrón de secuencia, tanto en el proceso de síntesis, nanoestructuración y caracterización.

5.3.1. Fases presentes en las muestras sólidas antes y después del tratamiento térmico

Las muestras sintetizadas antes del tratamiento térmico muestran la presencia de otras fases cristalinas metaestables. En el caso del sistema cristalino ω - Al_7Cu_2Fe se evidencia la presencia de tres fases cristalinas y un remanente de Al , mas no se observa aún la formación de la fase ω ; mientras que en el sistema cuasicristalino i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$, la fase icosaedral ya se encuentra presente y hay adicionalmente dos fases cristalinas espurias. En el cuadro 5.9 se indican cuales son dichas fases para ambos sistemas. Estos resultados indican que para la formación de la fase ω se necesita de fases precursoras, mientras que la fase i se forma inmediatamente pero conteniendo fases espurias.

Cuadro 5.9: Fases espurias presentes en las muestras antes del tratamiento térmico para ambos sistemas estudiados.

Fases Presentes	Sistema Al_7Cu_2Fe	Sistema $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$
Principal	—	$i-Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$
Secundarias	$\lambda-Al_{13}Fe_4$	$\lambda-Al_{13}Fe_4$
	$\theta-Al_2Cu$	$\varepsilon-Al_2Cu_3$
	$\eta-AlCu$	
	Al (remanente)	

Para eliminar las fases metaestables indicadas en el cuadro 5.9 se realizó tratamientos térmicos a los dos sistemas, pero a tiempos y temperaturas diferentes. Así, para la fase ω se hizo el tratamiento térmico a 600°C durante 48 horas y para la fase i el tratamiento térmico fue a 700°C durante 168 horas. Luego de este tratamiento térmico en los dos casos desaparecen las fases espurias quedando solo las fases deseadas. Sin embargo, en el caso de la fase ω persiste un remanente de Al que es a causa de la alta concentración de este elemento. Las dos fases presentan picos bien definidos en los patrones de difracción, con lo cual se puede inferir que ambas fases presentan alta calidad estructural. El tamaño de grano promedio $\langle D \rangle$ correspondiente a la fase ω es ~ 82 nm mientras que el valor de $\langle D \rangle$ correspondiente a la fase i es ~ 111 nm, con lo cual podemos observar que los cuasicristales presentan una mejor respuesta a la técnica empleada para la síntesis del material.

5.3.2. Muestra nanoestructurada

Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X correspondientes al proceso de nanoestructuración muestran que en ambos casos (fases ω e i) no hay evidencia de la formación de otras fases, lo cual quiere decir que ambas fases son estables bajo las condiciones de molienda mecánica (véase la figura 5.9 para la fase ω y la figura 5.10 de la referencia [Pillaca 13] para la fase i). Esto indica la estabilidad de las muestras bajo el proceso de nanoestructuración independiente del orden

químico de las muestras: las fases ω e i tienen similar concentración pero muy diferente orden estructural -posición de los átomos de cada especie-.

Cuadro 5.10: Tamaños de grano promedio $\langle D \rangle$ de las muestras pertenecientes a las fases ω e i en el proceso de nanoestructuración.

	ω - Al_7Cu_2Fe	i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$
Tiempo (horas)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle D \rangle$ nm
0	81.99	111.16
1	27.36	27.38
2	20.64	15.39
3	22.71	13.37
4	21.64	11.59
5	18.95	9.45

El cuadro 5.10 muestra los tamaños de grano promedio tanto de la fase ω como de la fase i para los tiempos de molienda de 0, 1, 2, 3, 4 y 5 horas. Aquí, observamos que el proceso de nanoestructuración es más efectivo para el caso de los cuasicristales ya que después de 5 horas de molienda la reducción del tamaño de grano promedio es de 111.16 nm a 9.45 nm, mientras que para el sistema cristalino esta reducción es de 81.99 nm a 18.95 nm. La figura 5.15 muestra las curvas de ajuste del tamaño de grano en función del tiempo de molienda de ambas fases. Al superponer los dos ajustes se observa un claro cambio del comportamiento de ambas fases, identificando dos regiones I y II. En la región I se observa que la fase ω decae rápidamente hasta aproximadamente los 50 minutos de molienda, mientras que el decaimiento de fase i es más lento. Al contrario, en la región II $\langle D \rangle$ de la fase i sigue decayendo mientras que $\langle D \rangle$ correspondiente a la fase ω ya no varía apreciablemente.

Espectroscopia Mössbauer de transmisión

Los valores promedios de los parámetros hiperfinos (corrimiento isomérico $\langle \delta \rangle$ y desdoblamiento cuadrupolar $\langle \Delta \rangle$) de las fases ω e i se encuentran indicados en el cuadro 5.11. Se observa que ambos parámetros correspondientes a la fase cuasicristalina son mayores que para el caso de la fase ω , lo cual se debe a la estructura del material. En la Figura 5.16 se observa las curvas de ajuste con sus respectivas fórmulas, donde se puede ver gráficamente lo indicado.

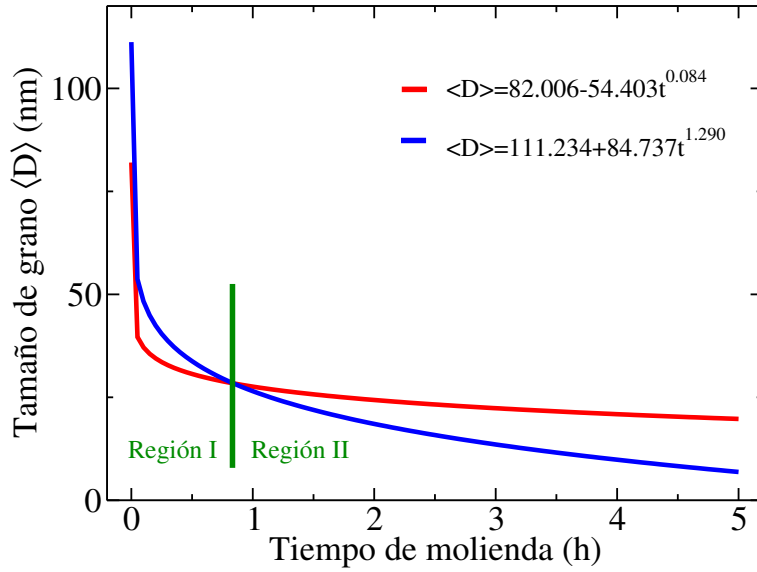


Figura 5.15: Curvas de ajuste tipo ley de potencias para el tamaño de grano de la fase ω - Al_7Cu_2Fe (línea sólida roja) y a la fase cuasicristalina $i-Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (línea sólida azul). Se puede notar dos zonas (regiones I y II) donde la velocidad de reducción del tamaño de grano con el tiempo de molienda es diferente para cada fase.

Cuadro 5.11: Parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico $\langle\delta\rangle$ y desdoblamiento cuadrupolar $\langle\Delta\rangle$ pertenecientes a las fases ω e i nanoestructuradas.

Tiempo (horas)	$\omega-Al_7Cu_2Fe$		$i-Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$	
	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\Delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)	$\langle\Delta\rangle$ (mm/s)
0	0.172	0.192	0.242	0.394
1	0.184	0.271	0.246	0.431
2	0.190	0.291	0.249	0.439
3	0.190	0.298	0.252	0.457
4	0.198	0.332	0.251	0.454
5	0.203	0.359	0.256	0.456

Magnetometría de muestra vibrante

Los valores correspondientes de M_s , M_r y H_c para la serie A de las fases ω e i se encuentran indicados en el cuadro 5.12. Se puede observar que los valores de M_s , M_r y H_c correspondientes

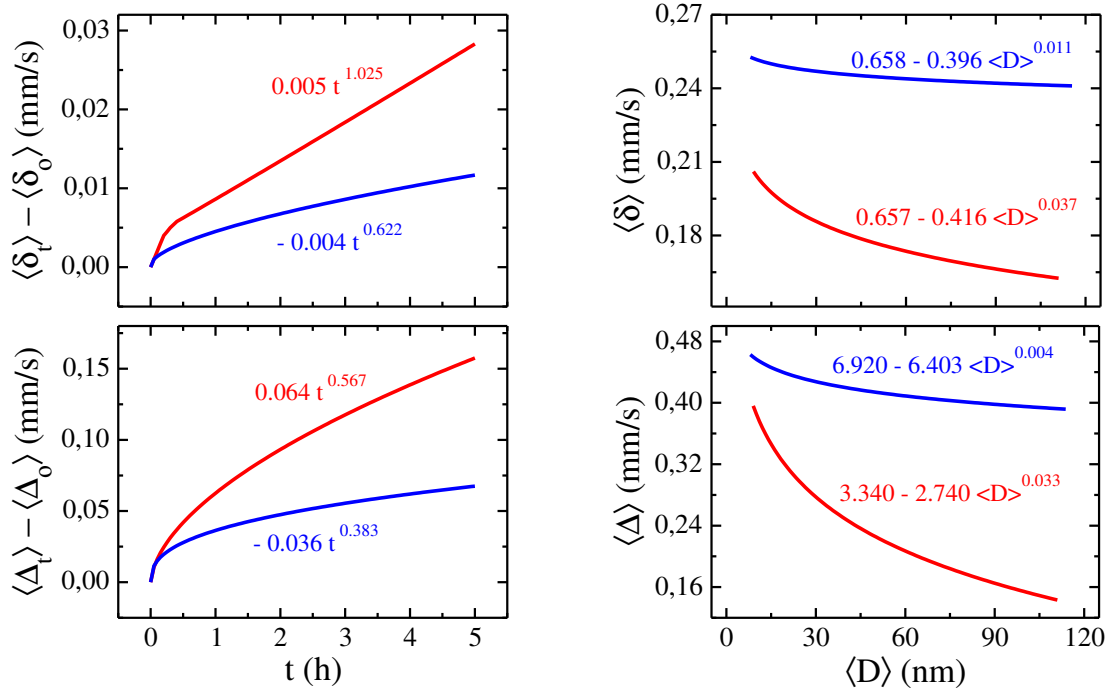


Figura 5.16: Curvas de ajuste tipo ley de potencias de los parámetros hiperfinos de la fase ω - Al_7Cu_2Fe (línea sólida roja) y a la fase cuasicristalina i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (línea sólida azul). Se nota que en todos los casos los parámetros hiperfinos correspondientes a la fase cuasicristalina son mayores que aquellos correspondientes a la fase ω .

Cuadro 5.12: Valores de la magnetización de saturación M_s , magnetización de remanencia M_r y el campo coercitivo H_c pertenecientes a la fase ω e i en el proceso de nanoestructuración.

Tiempo (horas)	ω - Al_7Cu_2Fe			i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$		
	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0	0.449	0.015	19.684	0.124	0.002	16.244
1	1.063	0.026	60.856	0.727	0.027	88.046
2	1.176	0.036	77.012	1.166	0.055	93.773
3	1.368	0.041	83.266	1.045	0.065	128.983
4	—	—	—	1.465	0.070	80.594
5	1.602	0.051	90.953	1.994	0.149	116.202

a la fase cuasicristalina son mayores que para el caso de la fase ω al igual que en el caso de los parámetros Mössbauer. En la figura 5.17 se observa las curvas de ajuste con sus respectivas fórmulas, donde se puede ver gráficamente lo indicado.

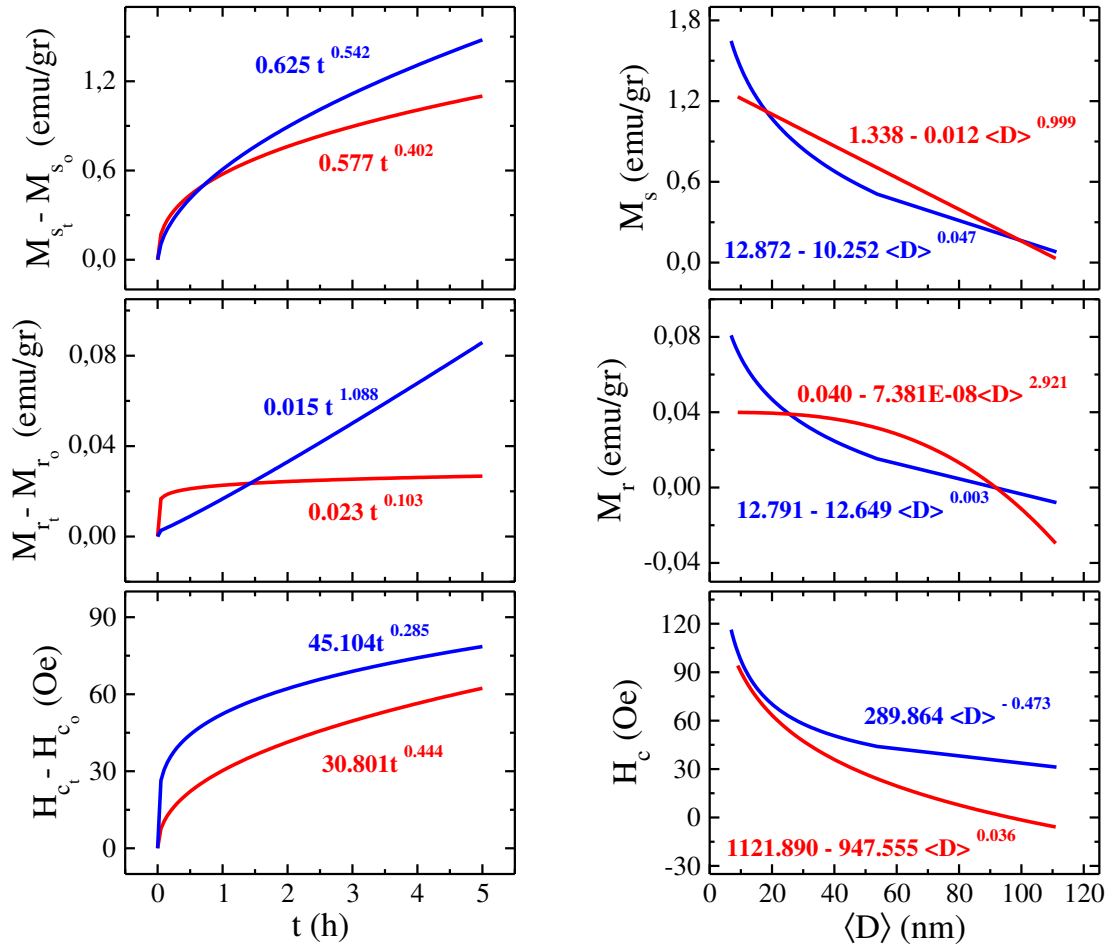


Figura 5.17: Curvas de ajuste tipo ley de potencias de los parámetros magnéticos M_s , M_r y H_c correspondientes a la fase ω - Al_7Cu_2Fe (línea sólida roja) y a la fase cuasicristalina i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (línea sólida azul).

Vale la pena recalcar que aparentemente la M_r no varía al incrementar el tiempo de molienda. Sin embargo eso es solo debido al hecho de que se han promediado los datos experimentales al ajuste $M_r = M_{r_2} + f_2 \langle D \rangle^{\varphi_2}$ lo cual elimina las fluctuaciones reales (véase la figura 5.14) debido a las ligeras fluctuaciones del tamaño de grano para dichos tiempos.

5.4. Modelo microscópico del cristal nanoestructurado

M. Pillaca [Pillaca 13] plantea un modelo estructural y magnético del cuasicristal nanoestructurado $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$. Este modelo está planteado en base a los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización (MEB, DRX, EMT y MMV) utilizados tanto en dicha tesis como en este trabajo. Mediante estas técnicas se demostró que durante el proceso de molienda no hay formación de fases espurias, al igual que en el presente estudio. Por ello, se asocia el comportamiento magnético del material nanoestructurado a la formación y crecimiento de zonas intersticiales durante el proceso de molienda (reducción del tamaño de grano).

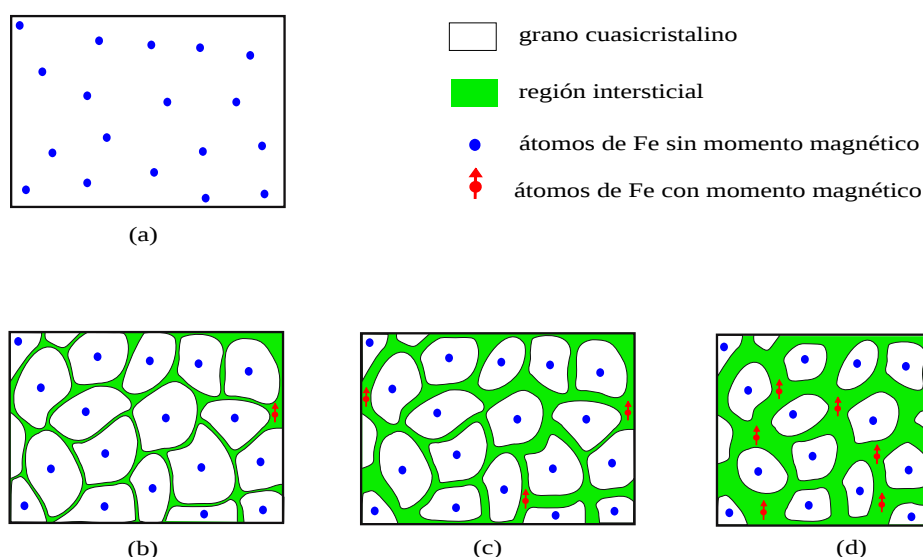


Figura 5.18: Modelo esquemático propuesto para explicar el comportamiento de las fases nanoestructuradas del cuasicristal $i-Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ y del cristal $\omega-Al_7Cu_2Fe$. Similar a la descripción indicada en la referencia [Pillaca 13] para la fase i , en el caso de la fase ω (presentada en este trabajo) tenemos: (a) un monocristal ideal con comportamiento diamagnético y las muestras (b) a cero horas de molienda (obtenida por horno de arco y tratamientos térmicos); (c) a tres y (d) a cinco horas de molienda (muestras nanoestructuradas) que ya presentan un comportamiento ferromagnético débil debido al crecimiento de las regiones intersticiales con carácter magnético.

El modelo planteado en la referencia [Pillaca 13] está ilustrado en la figura 5.18: la muestra monocristalina presenta un comportamiento paramagnético. Pero la muestra a cero horas (en nuestro caso) no es un monocristal, sino más bien es un policristal, debido a la técnica de preparación, razón por la cual el comportamiento deja de ser el ideal y es el de una muestra nanoestructurada pero con tamaño de grano grande (~ 100 nm). A medida que el tamaño de

grano disminuye, las regiones intersticiales aumentan (parte verde en la figura 5.18) Estos átomos intersticiales contienen Fe con momento magnético ordenado tal que se evidencia una señal magnética.

Es importante recalcar que el proceso de molienda sólo altera de forma parcial el entorno local alrededor de los átomos (sobre todo aquellos que están en la frontera de grano). Pero aquellos átomos que se encuentren dentro del grano no alteran su simetría cristalina (véase la figura 5.18, puntos azules).

Por lo tanto, este modelo lograría explicar la transición del comportamiento diamagnético (en el monocristal ideal) a un comportamiento ferromagnético débil. Esto como consecuencia de la formación y crecimiento de sitios de Fe que presentan momento magnético en las zonas intersticiales durante el proceso de nanoestructuración.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

6.1. Conclusiones

En el presente trabajo se estudia el proceso de síntesis de la fase cristalina ω - Al_7Cu_2Fe y el efecto de la nanoestructuración sobre sus propiedades estructurales y magnéticas; para lo cual, la fase ω - Al_7Cu_2Fe fue obtenida mediante la técnica de horno de arco con un posterior tratamiento térmico. La nanoestructuración de las muestras sólidas fue empleando la técnica de molienda mecánica. Para la caracterización se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer de transmisión y magnetometría de muestra vibrante; adicionalmente se realizó una comparación de la fase ω - Al_7Cu_2Fe con su contraparte cuasicristalina en la fase icosaedral i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (tomando los resultados de la referencia [Pillaca 13]). Las conclusiones derivadas del análisis de los resultados obtenidos de este estudio son enunciadas a continuación:

Es necesario tratar térmicamente las muestras sintetizadas para lograr la formación de la fase ω - Al_7Cu_2Fe y eliminar las fases metaestables presentes. Luego del tratamiento térmico, la fase ω presenta alta calidad estructural y un tamaño de grano promedio de 82 nm (determinado a partir de los patrones de difracción de rayos X). Las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido no evidencian la presencia de otras fases espurias.

Durante el proceso de nanoestructuración no se evidencia la formación de nuevas fases. Esto corrobora la estabilidad de esta fase bajo el proceso de molienda. El tamaño de grano promedio que alcanza esta muestra después de 5 horas de molienda es de ~ 19 nm.

Los espectros Mössbauer de las muestras nanoestructuradas revelan que el orden dentro de

los cristalitos se mantienen durante el proceso de nanoestructuración. Además, las medidas de magnetización indican que la muestra sintetizada posee un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente, el cual aumenta ligeramente a medida que aumenta el tiempo de molienda.

El comportamiento magnético de la fase ω - $AlCuFe$ se explica con el modelo esquemático propuesto en la referencia [Pillaca 13] para el caso del cuasicristal i - $AlCuFe$. Esto es, a base del acoplamiento magnético (interacción) de los átomos de Fe en las zonas intersticiales.

También, se verifica la reproducibilidad de los procesos tanto de síntesis como de nanoestructuración del material. Con ello comprobamos que el proceso de molienda es un proceso controlable.

Si bien es cierto que la fase cristalina ω - Al_7Cu_2Fe y la fase cuasicristalina i - $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ son muy diferentes estructuralmente, su comportamiento magnético es similar, ya que esto se debe al desorden estructural en las zonas intersticiales, el cual es similar en ambos casos. Esto parece indicar que hay un comportamiento similar que podría ser típico de aleaciones pobres en contenido de Fe y que en su fase sólida no son magnéticas. En estos casos se esperaría que la nanoestructuración produzca zonas intersticiales magnéticas.

6.2. Perspectivas

Como ya se mencionó en los primeros capítulos, el sistema cristalino ω - Al_7Cu_2Fe fue descubierto y estudiado hace mucho tiempo. Sin embargo, el principal interés de tales estudios se centró en sus propiedades estructurales. Por ello, un tema interesante de estudio es determinar y entender las propiedades magnéticas, eléctricas, químicas, entre otras, de su contraparte nanoestructurada, ya que este sistema es muy cercano a la fase icosaedral de la familia de las aleaciones $AlCuFe$, que es en la actualidad muy estudiado debido a sus inusuales propiedades físicas.

Si bien es cierto que el comportamiento magnético tanto de la fase cristalina ω como de la fase cuasicristalina i se explican por el modelo propuesto en la referencia [Pillaca 13], sería interesante también saber si una fase amorfa de la aleación $AlCuFe$ cercana en estequimetría a estas fases presenta el mismo comportamiento magnético.

La obtención de una fase intersticial magnética en las muestras nanoestructuradas podría no sólo presentarse en este tipo de aleaciones sino en todas aquellas que sean pobres en Fe . Para determinar esto sería conveniente estudiar un sistema más simple con una aleación $Al-Fe$ a diferentes concentraciones de Fe para generalizar estos resultados a otros casos.

La dependencia de las propiedades magnéticas con el tamaño de grano tiene la forma de ley de potencia. Sin embargo no se sabe si otras propiedades físicas se comportan en forma similar. Por ello sería conveniente, por ejemplo, estudiar la influencia de la nanoestructuración sobre la dureza de estas muestras. Además, se puede determinar si esta posible dependencia también sigue una ley de potencias.

Apéndice A

Determinación de la temperatura ideal en la formación de la fase ω - Al_7Cu_2Fe

El diagrama de fases de la aleación $AlCuFe$ (véase la figura 3.1) muestra la región de existencia de la fase ω - Al_7Cu_2Fe en función de la temperatura de formación, la cual se encuentra en el rango de 550°C a 750°C aproximadamente; sin embargo, en la literatura se reporta la obtención de la fase ω estable a temperaturas de 800°C [Srinivas 91], menores que 740°C [Zhang 05] y a 700°C [Tanabe 10]; razón por la cual en el presente trabajo se procedió a realizar el tratamiento térmico a temperaturas de 600°C y 700°C durante un tiempo de 48 horas con el fin de encontrar la temperatura ideal de formación.

Los patrones de difracción obtenidos después del tratamiento térmico se muestran en la figura A.1. De esta figura podemos observar que la temperatura ideal es de 600°C, ya que empleando dicha condición se logra formar la fase ω sin presencia de fases espurias, mientras que para la temperatura de 700°C también se logra formar la fase ω pero en coexistencia con la fase θ (vale la pena mencionar que la fase θ es tetragonal al igual que la fase ω y es una de las fases que están presentes en la muestra antes de ser tratada térmicamente).

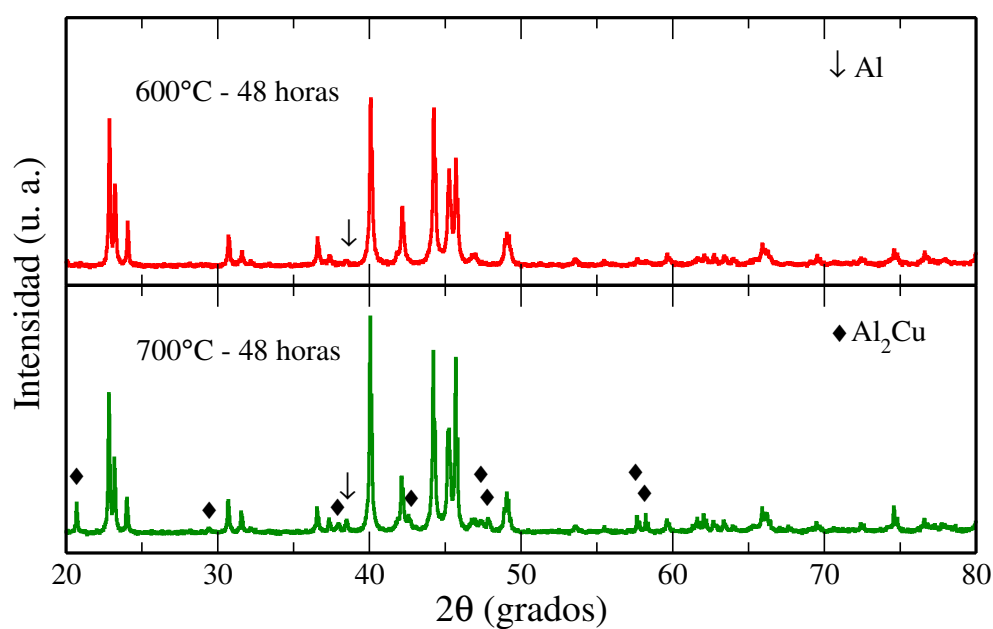


Figura A.1: Difractogramas de la aleación $AlCuFe$ luego del tratamiento térmico a temperaturas de 600°C (línea roja) y 700°C (línea verde) durante 48 horas.

Apéndice B

Resultados del proceso de síntesis y de molienda de las muestras de la serie B

En el capítulo 5 se reportaron y discutieron los resultados de las series A y B sintetizadas y nanoestructuradas, pero no se mostraron las gráficas pertenecientes a la serie B. A continuación se muestran dichas gráficas correspondientes a las medidas de difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer. El análisis que se realizó a ambas series muestra que el comportamiento estructural y magnético es similar, con lo cual confirmamos la reproducibilidad del método de obtención (síntesis) y nanoestructuración de las muestras.

B.1. Difracción de rayos X

B.1.1. Muestras antes y después del tratamiento térmico

En la figura B.1 se observa el difractograma de la muestra sintetizada antes del tratamiento térmico, donde también se observa que todavía no se ha formado la fase ω - Al_7Cu_2Fe , sino más bien se encuentran fases cristalinas espurias al igual que en la muestra correspondiente a la serie A descrita en el capítulo 5. Al contrario, en la figura B.2 se observa el difractograma correspondiente a la muestra tratada térmicamente, la cual evidencia la formación de la fase buscada (ω - Al_7Cu_2Fe) más la presencia de un pequeño remanente de Al al igual que en el caso de la serie A.

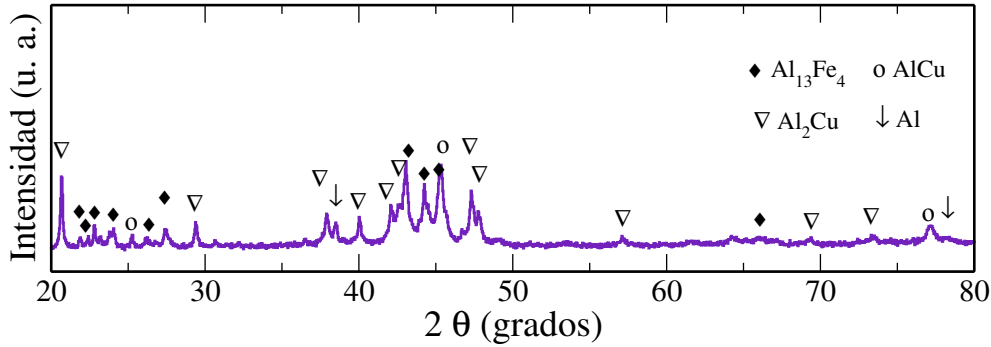


Figura B.1: Difractograma de la aleación $AlCuFe$ (serie B) antes de ser tratada térmicamente. Se indican las fases presentes en la muestra.

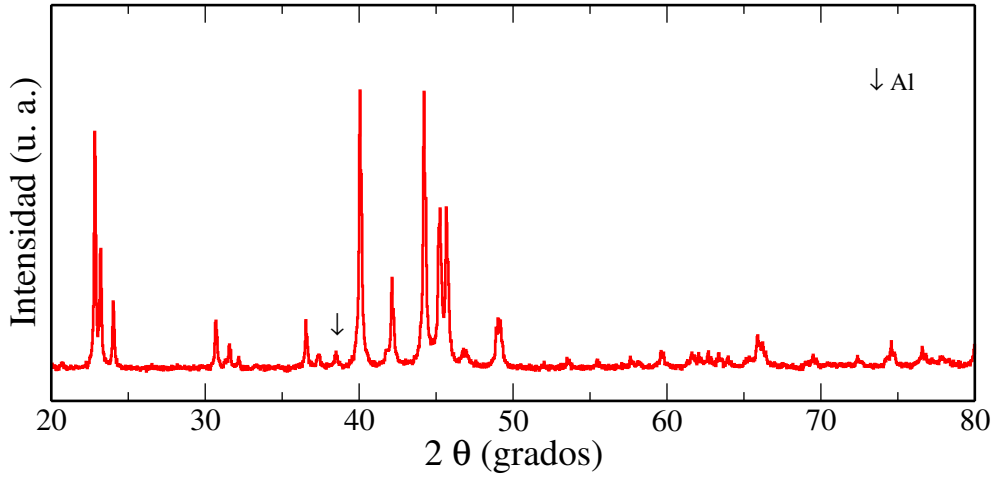


Figura B.2: Difractograma de la aleación $AlCuFe$ luego del tratamiento térmico (serie B). Se observa la presencia de la fase- ω conteniendo un pequeño remanente de Al .

B.1.2. Muestras nanoestructuradas

Como se explicó en el capítulo 5, las muestras están identificadas de acuerdo a su tiempo de molienda; por ejemplo, la muestra tratada térmicamente lleva la etiqueta 0 horas, la molida durante 30 minutos lleva 0.5 horas y así sucesivamente hasta llegar a las 5 horas. Los difractogramas se muestran en la figura B.3, allí se observa que a medida que se incrementa el tiempo de molienda el ancho a media altura de los picos de difracción aumenta, lo que significa que el tamaño de grano de las muestras disminuye a medida que aumenta el tiempo de molienda. En este caso, el tamaño de grano promedio disminuye desde 88 nm hasta 21 nm, de cero a cinco horas de molienda, respectivamente. Además, vale la pena mencionar que durante todo el proceso de molienda no se evidencia la formación de otras fases tal como se observa en la figura B.3.

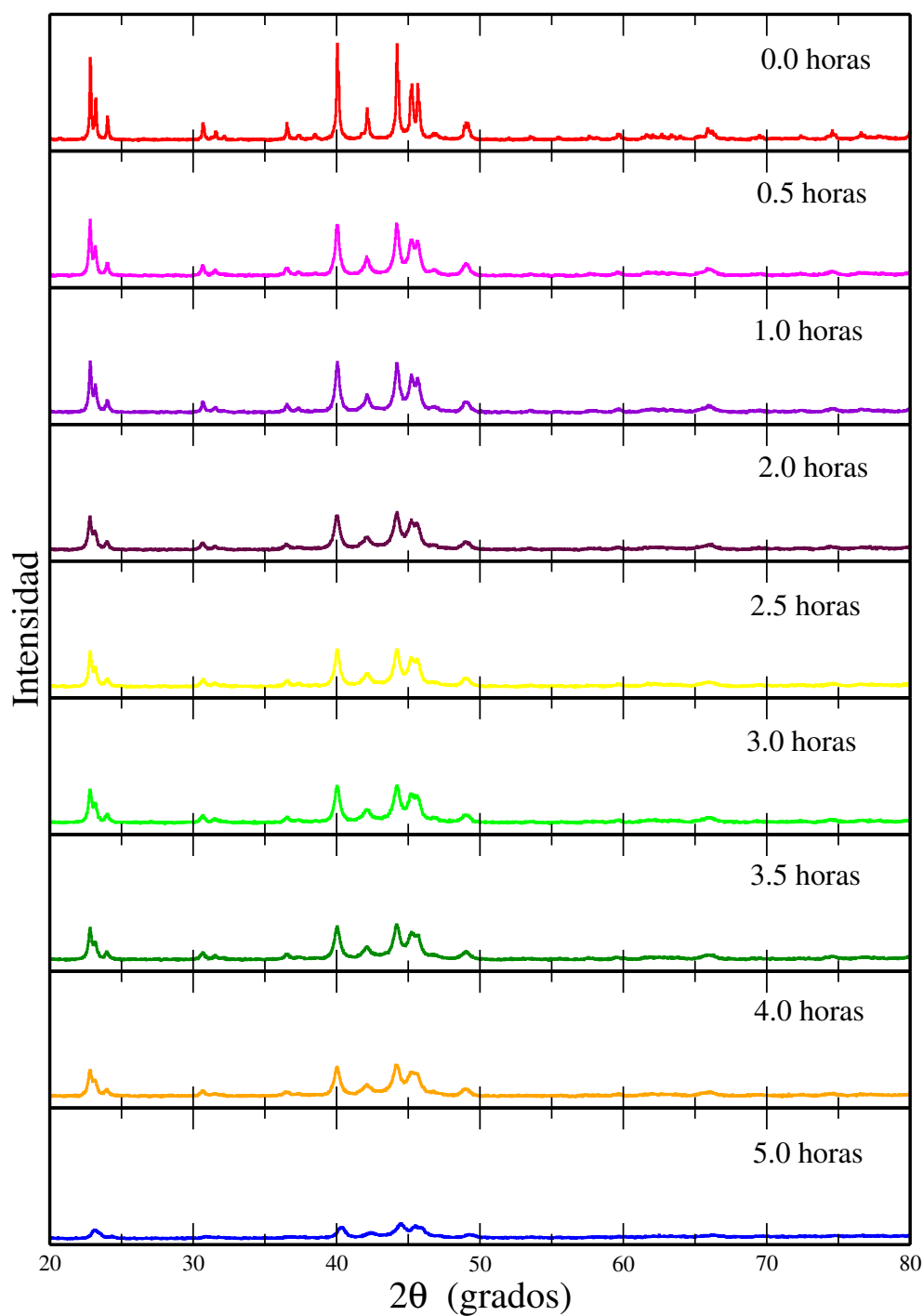


Figura B.3: Difractogramas de la fase ω -AlCuFe (serie B) sometida al proceso de nanoestructuración por molienda mecánica. En cada difractograma se indica el tiempo de molienda respectivo.

B.2. Espectroscopia Mössbauer de transmisión

B.2.1. Muestras antes y después del tratamiento térmico

Al igual que en el caso de la serie A, los espectros Mössbauer presentan el mismo comportamiento, lo que es corroborado con los valores de los parámetros hiperfinos. Al igual que lo descrito en el capítulo 5 para la serie A. La figura B.4-(a) representa a la fase $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ por que es la única fase que contiene Fe , mientras que la figura B.4-(b) representa a la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.

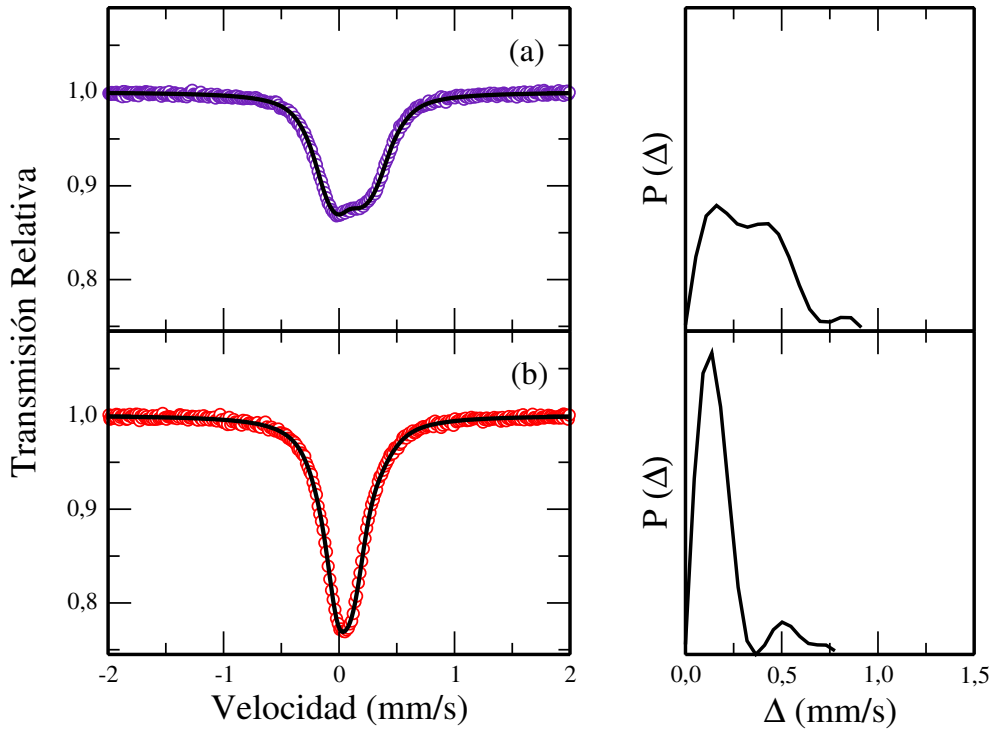


Figura B.4: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras (a) antes del tratamiento térmico y (b) después de tratarlas térmicamente pertenecientes a la serie B. A la derecha de cada caso se muestra la distribución de los desdoblamientos cuadrupolares $P(\Delta)$.

B.2.2. Muestras nanoestructuradas

En forma similar a la difracción de rayos X, los espectros Mössbauer presentan el mismo comportamiento que las muestras de la serie A, esto está reflejado en los parámetros hiperfinos de ambas series reportados en el capítulo 5 (véase la figura B.5).

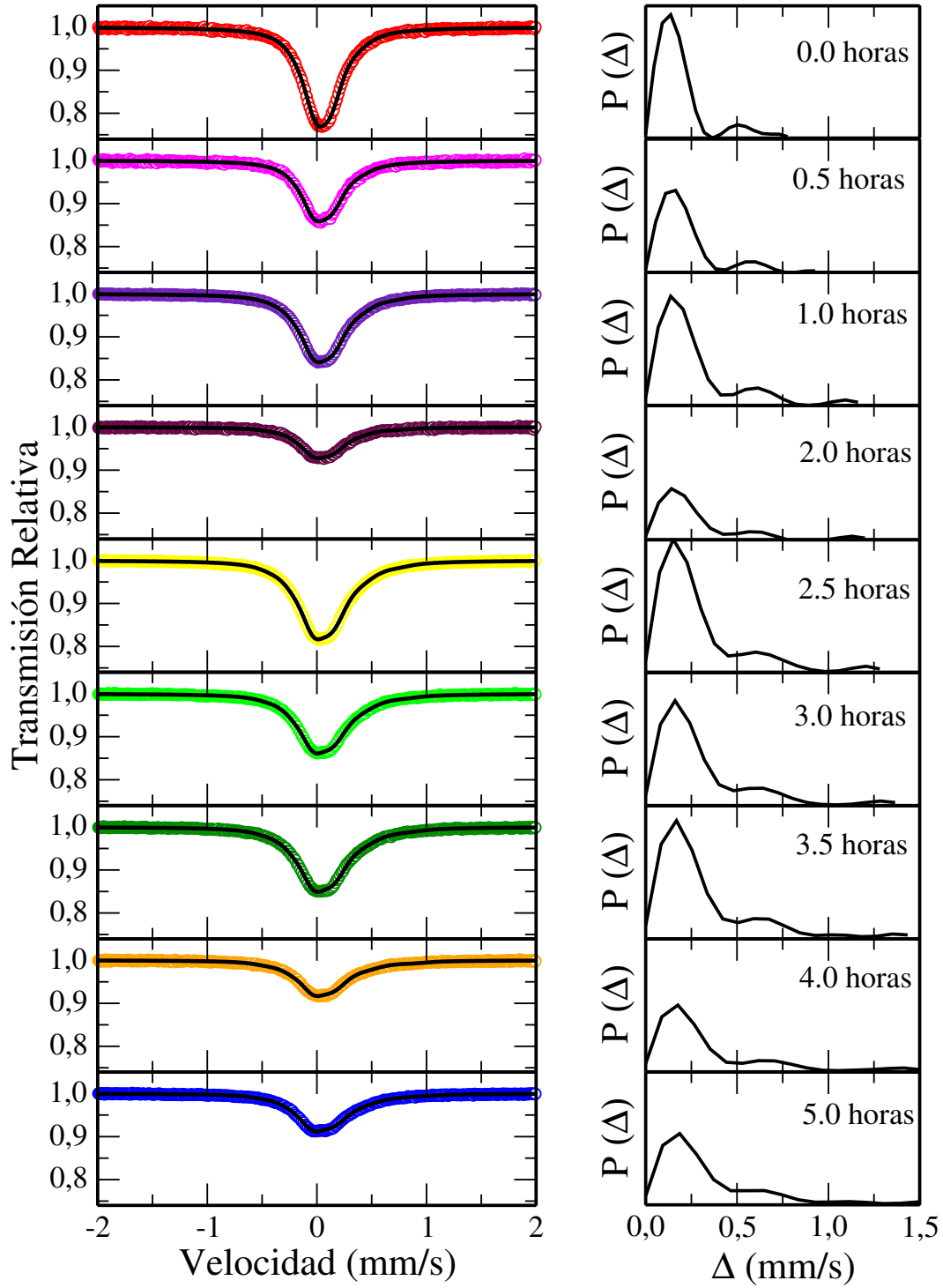


Figura B.5: Espectros Mössbauer de la fase ω – $AlCuFe$ (serie B) molida a diferentes tiempos (indicados en cada panel). Las curvas de la derecha corresponden a las distribuciones de desdoblamiento cuadrupolar $P(\Delta)$.

Apéndice C

Refinamiento Rietveld de las muestras sintetizadas y nanoestructuradas

Con el fin de determinar el porcentaje de las fases presentes en las muestras (antes del tratamiento térmico) y el porcentaje de Al durante el proceso de nanoestructuración, así como los parámetros microestructurales con mayor precisión (tales como los parámetros de red, el tamaño de grano y la microtensión de la celda) de la fase ω nanoestructurada, los patrones de difracción de rayos X se analizaron por el método de Rietveld utilizando el *software* Topas V10.0 (Bruker AXS) [BrukerAXS].

C.1. Muestra antes del tratamiento térmico

En la figura C.1 se puede observar el porcentaje de presencia de las fases espurias presentes en la muestra antes del tratamiento térmico, donde la fase $\theta-Al_2Cu$ presenta mayor porcentaje (vale la pena mencionar que esta fase es tetragonal al igual que la fase ω).

En el cuadro C.1 se encuentran las características más resaltantes de las fases metaestables presentes en la muestra sin tratamiento térmico obtenidos mediante el refinamiento Rietveld. En la figura C.2 se observa una representación esquemática de sus celdas unitarias.

C.2. Muestras nanoestructuradas

En la figura C.3, correspondiente a la muestra tratada térmicamente, se evidencia la formación de la fase ω en gran porcentaje y un pequeño remanente de Al . El porcentaje de Al va

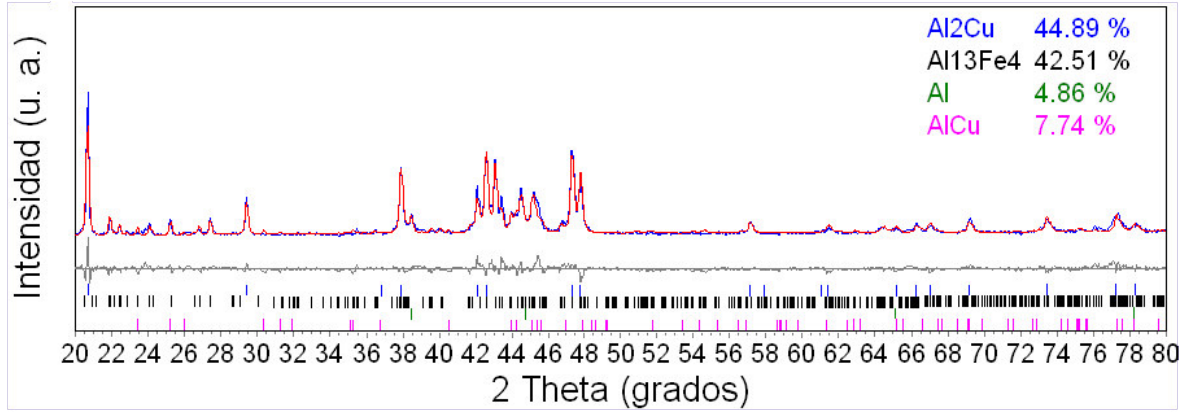


Figura C.1: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase $AlCuFe$ antes del tratamiento térmico. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

Cuadro C.1: Parámetros de red de las fases presentes en la muestra antes de ser tratada térmicamente obtenidos mediante refinamiento Rietveld.

Fase	Grupo espacial	Parámetros de red
$\lambda-Al_{13}Fe_4$	$C2/m$	$a = 15,543\text{\AA}, b = 8,017\text{\AA}, c = 12,498\text{\AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 107,7^\circ$
$\theta-Al_2Cu$	$I4/mcn$	$a = b = 6,068\text{\AA}, c = 4,880\text{\AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\eta-AlCu$	$C2/m$	$a = 9,771\text{\AA}, b = 4,115\text{\AA}, c = 6,853\text{\AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Al	$Fm - 3m$	$a = b = c = 4,050\text{\AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de molienda tal como se observa en las figuras C.4, C.5, C.6, C.7, C.8, C.9, C.10 y C.11, hasta llegar a desaparecer.

Otras informaciones importantes obtenidas a partir del refinamiento Rietveld como son los parámetros microestructurales con mayor precisión (tales como los parámetros de red, el tamaño de grano y la microtensión de la celda) de la fase ω nanoestructurada se encuentran en el cuadro C.2, los porcentajes de presencia de la fase ω y el remanente de Al durante el proceso de na-

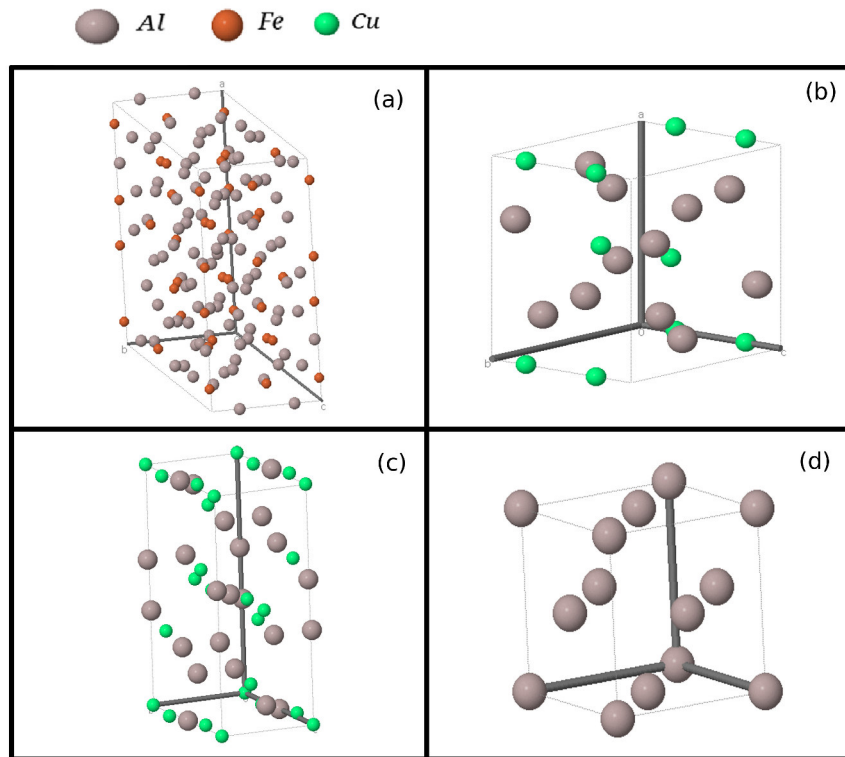


Figura C.2: Vista esquemática de las celdas unitarias de las fases cristalinas presentes antes del tratamiento térmico. (a) fase λ - $Al_{13}Fe_4$, (b) fase θ - Al_2Cu , (c) fase η - $AlCu$ y (d) Al . Las imágenes fueron obtenidas empleando el *Software on line* del sitio *web* [Web site 1].

noestructuración se encuentra en el cuadro C.3. Una comparación del tamaño de grano obtenidos del difractograma de rayos X empleando la ecuación de Scherrer y por medio del refinamiento Rietveld durante el proceso de nanoestructuración se encuentra en el cuadro C.4.

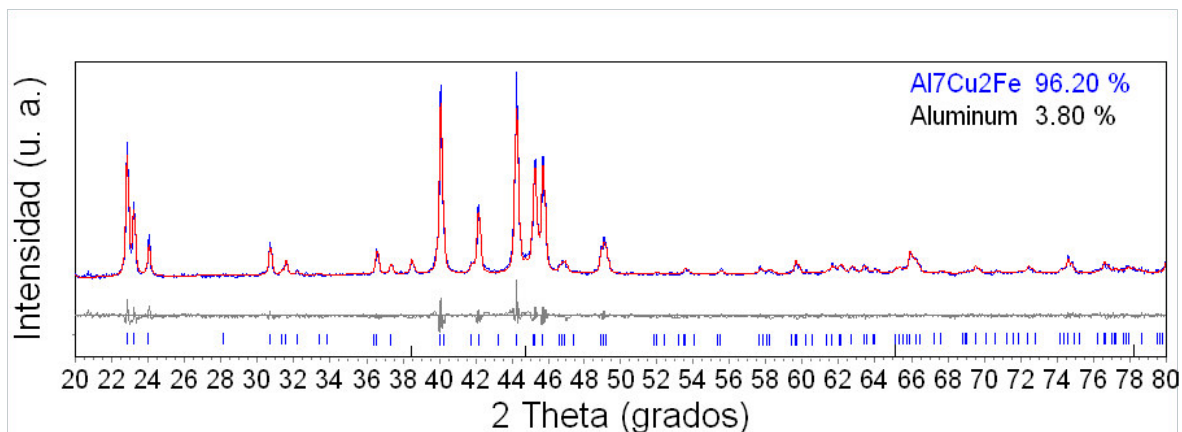


Figura C.3: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ para la muestra luego del tratamiento térmico. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

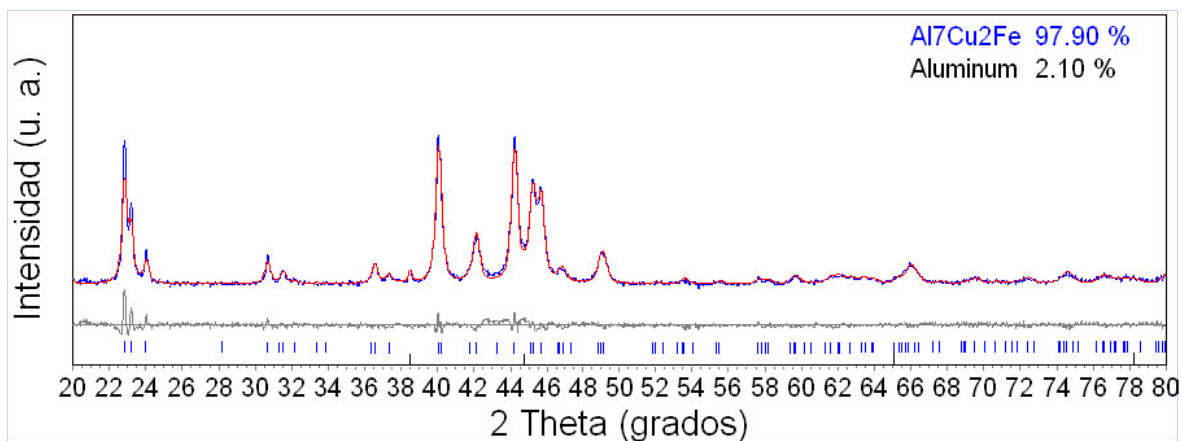


Figura C.4: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ para la muestra molida durante 30 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

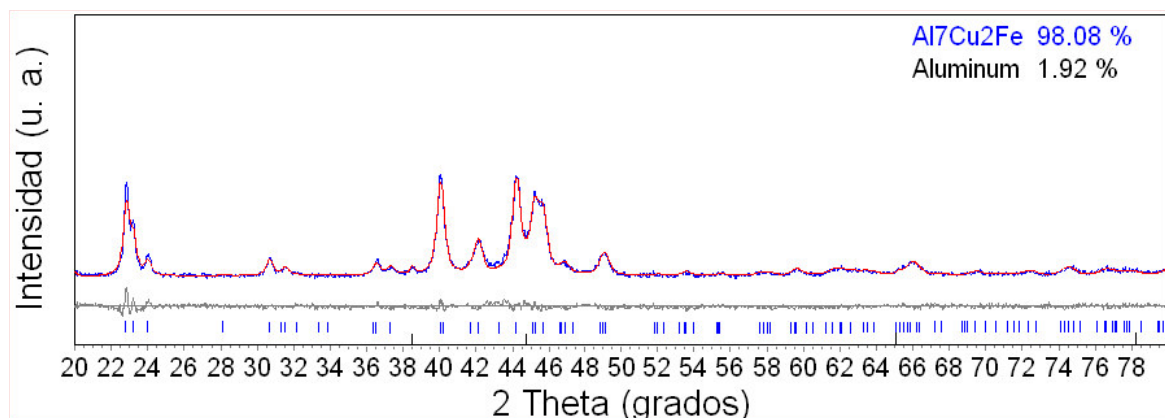


Figura C.5: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 60 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

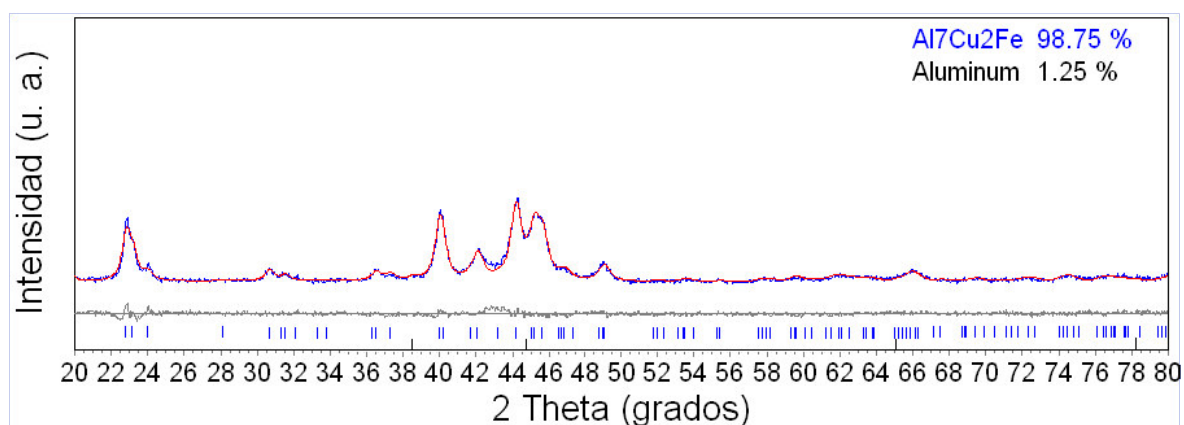


Figura C.6: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 120 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

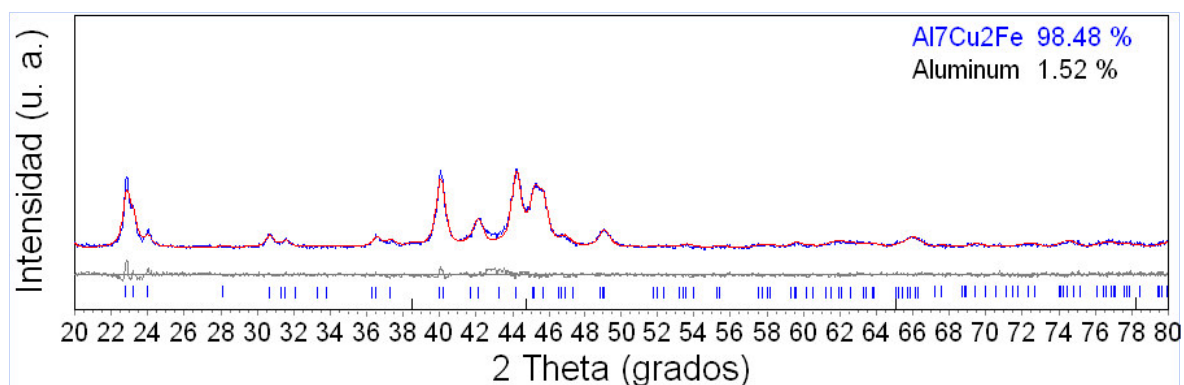


Figura C.7: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 150 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

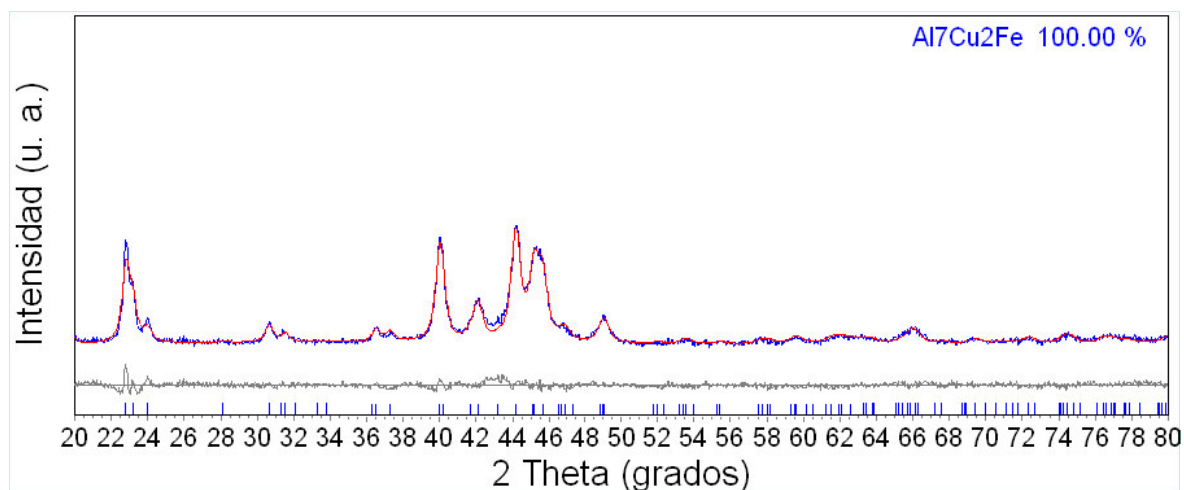


Figura C.8: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 180 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

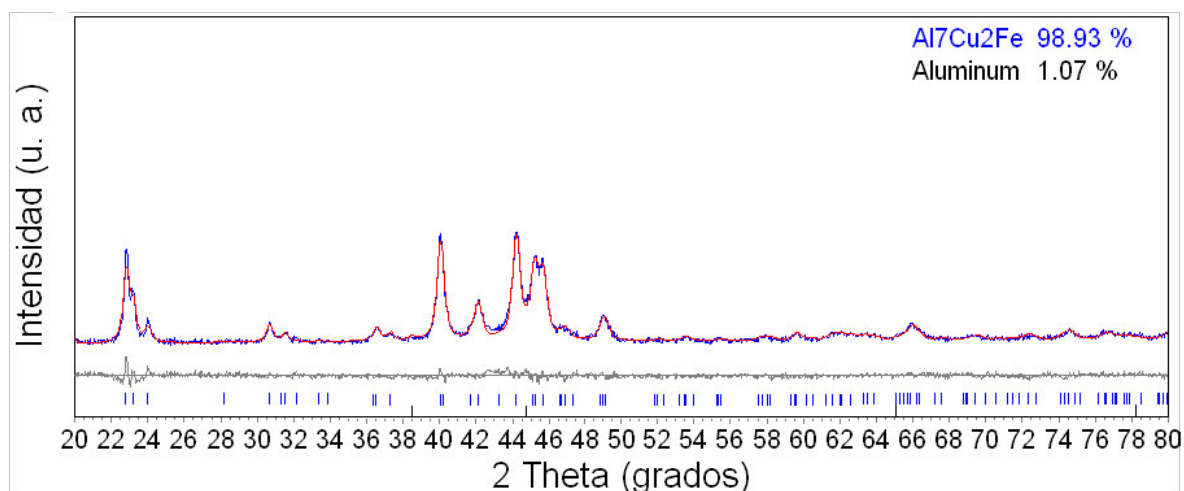


Figura C.9: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 210 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

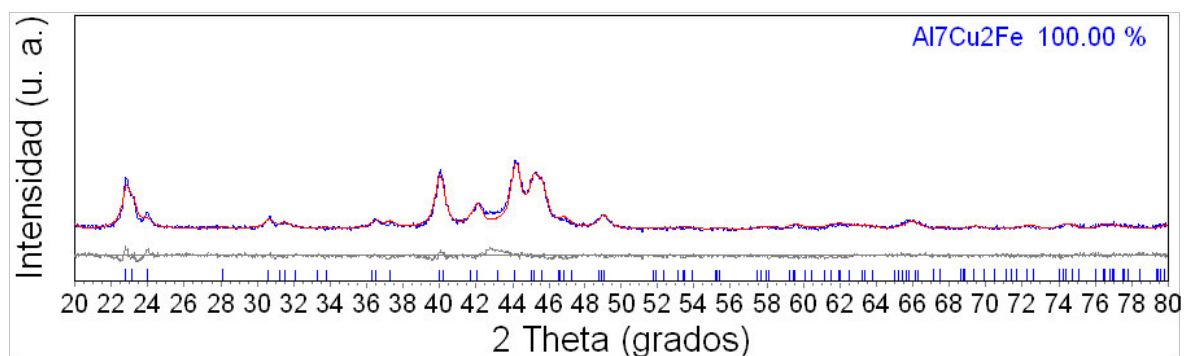


Figura C.10: Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 240 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

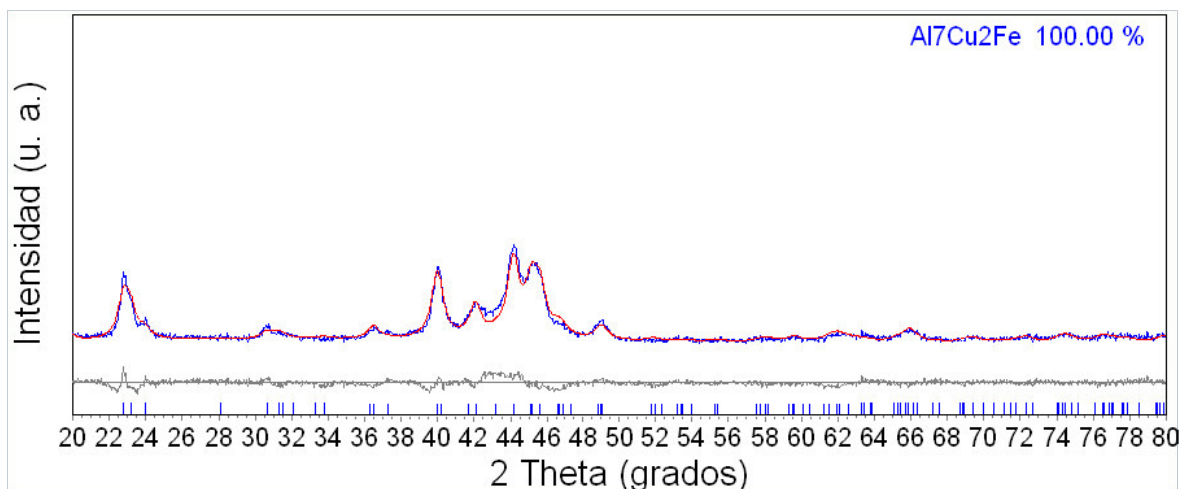


Figura C.11: Difractograma experimental y calculado de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 300 minutos.

Difractograma experimental (línea de color rojo) y calculado (línea de color azul) de la fase ω - Al_7Cu_2Fe para la muestra molida durante 300 minutos. La diferencia entre el difractograma experimental y el calculado es representada por la línea gris que se encuentra en la parte inferior. El porcentaje de cada fase se encuentra insertado en la parte superior derecha.

Cuadro C.2: Parámetros de red y microtensión de la fase ω - Al_7Cu_2Fe durante el proceso de nanoestructuración (datos obtenidos a partir de refinamiento Rietveld). Vale la pena recordar que los valores de los parámetros de red que se reporta en la literatura son $a = 6,332\text{\AA}$ y $b = 14,870\text{\AA}$ [Bown 56].

Tiempo de molienda (horas)	Parámetros de red (\AA)	Microtensión $\langle e \rangle$
0.0	$a = 6,3332, b = 14,8088$	0.070
0.5	$a = 6,3365, b = 14,8148$	0.489
1.0	$a = 6,3380, b = 14,8244$	0.635
2.0	$a = 6,3405, b = 14,8396$	0.669
2.5	$a = 6,3392, b = 14,8371$	0.770
3.0	$a = 6,3394, b = 14,8363$	0.631
3.5	$a = 6,3370, b = 14,8267$	0.489
4.0	$a = 6,3447, b = 14,8432$	0.498
5.0	$a = 6,3396, b = 14,8319$	0.190

Cuadro C.3: Porcentaje de presencia de la fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ y remanente de Al durante el proceso de nanoestructuración (datos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld).

Tiempo de molienda (horas)	Fase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ %	Al %
0.0	96.20	3.80
0.5	97.90	2.10
1.0	98.08	1.92
2.0	98.75	1.25
2.5	98.46	1.54
3.0	100.00	0.00
3.5	98.93	1.07
4.0	100.00	0.00
5.0	100.00	0.00

Cuadro C.4: Tamaños de grano $\langle D \rangle$ obtenidos del difractograma de rayos X empleando la ecuación de Scherrer y por medio del refinamiento Rietveld durante el proceso de nanoestructuración.

Tiempo de molienda (horas)	$\langle D \rangle$ (nm) Ecuación de Scherrer	$\langle D \rangle$ (nm) Refinamiento Rietveld
0.0	76.0	79.0
0.5	28.0	36.0
1.0	21.0	26.0
2.0	17.0	17.0
2.5	19.0	22.0
3.0	18.0	21.0
3.5	21.0	26.0
4.0	18.0	17.0
5.0	17.0	13.0

Apéndice D

Complementos de los detalles experimentales

D.1. Proceso de síntesis

En este caso sintetizamos la fase ω - $AlCuFe$ con composición nominal Al_7Cu_2Fe , para ello seguimos los siguientes pasos (tomando como referencia algunos trabajos previos [Pillaca 13], [Taquire 09] y [Yaro 08]):

- Partimos de polvos elementales con alta pureza química (Al (99,99 %), Cu (99,99 %) y Fe (99,9 %)); y según la estequiometría deseada, Al_7Cu_2Fe , hicimos los siguientes cálculos para obtener las masas a usar:

Pesos atómicos ($P.At.$):

Cuadro D.1: Pesos atómicos

$P.At. \ Al - Cu - Fe$
$P.At. \ Al = 26,982$
$P.At. \ Cu = 63,546$
$P.At. \ Fe = 55,845$

Peso molecular ($P.M. = W$):

$$W_{AlCuFe} = 70(26,982) + 20(63,546) + 10(55,845)$$

$$W_{AlCuFe} = 3718,11$$

Porcentaje en peso de cada elemento:

$$\%W_{Al} = 70(26,982)/3718,11 = 0,5079 * 100 \%$$

$$\%W_{Cu} = 20(63,546)/3718,11 = 0,3418 * 100 \%$$

$$\%W_{Fe} = 10(55,845)/3718,11 = 0,1502 * 100 \%,$$

es decir,

$$\%W_{Al} = 51 \%$$

$$\%W_{Cu} = 34 \%$$

$$\%W_{Fe} = 15 \%,$$

donde se debe cumplir

$$\%W_{Al} + \%W_{Cu} + \%W_{Fe} = 100 \%.$$

Cantidad de masa a usar de cada elemento:

$$M_x = \%W_x * M_T,$$

donde:

M_x es la cantidad de masa a usar de cada elemento.

$\%W_x$ es el porcentaje en peso de cada elemento.

M_T es la masa total de la muestra a sintetizar.

Tomando en cuenta el tamaño del equipo de horno de arco, las cantidades de las muestras son a nivel del laboratorio (en este caso trabajamos con $M_T = 1gr$ por cada muestra); por lo cual los valores reales de las masas a usar de cada elemento son:

$$M_{Al} = 0,508gr$$

$$M_{Cu} = 0,342gr$$

$$M_{Fe} = 0,150gr$$

- Una vez obtenidas las masas a usar, procedemos al pesado y compactado de los polvos elementales (el aluminio por separado por su carácter dúctil, mientras que el cobre y hierro juntos, uno encima del otro pero sin mezclar, por la pequeña cantidad de éstos) en una prensa hidráulica manual para obtener la forma de pastillas cilíndricas.
- Estas pastillas se funden empleando la técnica de horno de arco en atmósfera controlada de argón (esto es con el fin de evitar una posible contaminación y/o oxidación de las muestras). Esta técnica consiste en someter a la muestra a un arco de corriente eléctrica de gran amperaje para así poder fundirlas y lograr la aleación. Este proceso se repitió dos veces con el fin de homogenizar la aleación; luego de ello las muestras tomaron forma esférica de aproximadamente 2 cm de diámetro.
- Las muestras necesitan de un tratamiento térmico para remover fases metaestables que puedan estar en coexistencia con la fase deseada, este proceso se realiza homogenizando la aleación por difusión sólida; para lo cual se encapsularon las muestras en tubos de cuarzo también en atmósfera de argón, donde se utilizó un equipo de soldadura basado en oxígeno y acetileno. Primero, el proceso de tratamiento térmico se realizó a las temperaturas de 600°C y 700°C durante 48 horas con el fin de conocer la temperatura óptima que elimine las fases metaestables no deseadas. Luego, conociendo que la temperatura ideal es de 600°C, las demás muestras se trataron térmicamente a esta temperatura durante 48 horas.
- Luego del tratamiento térmico, las muestras correspondientes a la fase- ω fueron pulverizadas utilizando una lima cuadrada de acero con ayuda de un mortero de ágata y finalmente tamizadas para homogenizar el tamaño de los cristalitos y así poder caracterizar las muestras por la técnica de difracción de rayos-X para comprobar la desaparición de las ya mencionadas fases metaestables no deseadas y así poder proceder a la nanoestructuración.

Para comprobar que el proceso realizado es reproducible, se sintetizaron dos series de muestras tratando de repetir exactamente las mismas condiciones para su obtención. En este caso, por fines prácticos las llamamos serie A y serie B.

D.2. Proceso de nanoestructuración

El objetivo de la nanoestructuración es controlar las propiedades físicas (mecánicas, eléctricas y/o magnéticas) del material en función del tamaño de grano; esto siempre en comparación

con su contraparte sólida. La molienda mecánica, en el proceso de nanoestructuración, permite un fraccionamiento repetitivo para obtener materiales a escala nanométrica y se basa en reacciones de estado sólido.

Para esta técnica usamos un molino de alta energía Mixer Mill modelo Spex 8000 que usa cantidades de material a nivel de laboratorio. El equipo de molienda mecánica consiste de un cilindro contenedor de acero inoxidable endurecido y un sistema de cuadro vibrante el cual proporciona energía mediante un movimiento mecánico al contenedor.

Una vez que ya caracterizamos las muestras y estamos seguros de que tenemos la fase- ω pura (en este caso con un pequeño remanente de aluminio), procedemos a la nanoestructuración. Para ello, introducimos al contenedor billas de acero inoxidable junto con el material a nanoestructurar y un agente surfactante para evitar que el material se pegue a las billas o a las paredes del contenedor, esto por ser este un material altamente dúctil debido al alto contenido de aluminio; la relación de billas y muestra es de 7:1, respectivamente. En este caso usamos 10 billas (con un peso aproximado de 10.44 gr) de 1/4 de pulgada de diámetro y 1.49 gr de muestra de la fase- ω más dos gotas de etanol (agente surfactante). Luego, el contenedor, las billas, la muestra y el etanol ingresan a una cámara de gas inerte (argón) y son selladas. Posteriormente se coloca el contenedor en el sistema de cuadro vibrante el cual realiza un movimiento vibratorio imprimiendo energía en forma de agitación, por esta razón las billas adquieren gran energía cinética y así por deformación plástica producen el fraccionamiento repetitivo del material. El proceso es monitoreado cada media hora, limpiando las paredes del contenedor y las billas con una espátula e incorporándole dos gotas de etanol cada vez que se realiza este proceso, siempre en la cámara de argón para evitar contaminar la muestra.

El proceso de molienda se realizó para 0.5, 1, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 y 5 horas. Cabe recalcar que para cada hora de molienda escogida se utilizaron diferentes muestras y se empezó con la preparación desde el principio (repitiendo el proceso de limpiado cada media hora).

Bibliografía

- [Anderson 02] B. C. Anderson, P. D. Bloom, K.G. Baikerikar, V. V. Sheares, S. K. Mallapragada, *Biomaterials* 23, 1761-1768 (2002).
- [Avar 08] Baris Avar, Musa Gogebakan and Fikret Yilmaz, *Z. Kristallogr.* 223, 731-734 (2008).
- [Baletto 05] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. mod. Phys.*, 77, 371 (2005).
- [Barua 02] P. Barua, B. S. Murty, B. K. Mathur, V. Srinivas, *Journal of Appl. Phys.* Vol. 91, 5353-5359 (2002).
- [Belin 00] E. Belin-Ferré, J. M. Dubois, V. Fournée, P. Brunet, D. J. Sordélet, L. M. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A* 294-296, 818 (2000).
- [Bendjemil 07] B. Bendjemil, J. Bougdira, N. Segheri, W. Ramdane, A. Hafs, S. Habes, and D. Vrel, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Vol 16, No. 4, 225 - 230 (2007).
- [Biswas 08] K. BISWAS and K. CHATTOPADHYAY, *Philosophical Magazine Lett.* Vol 88, No. 3, 219-230 (2008).
- [Bown 56] M. G. Bown and P. J. Brown; *Acta Cryst.* 9, 911 (1956).
- [Bradley 39] A. J. Bradley, H. J. Golschmidt, *J. Inst. Met.* 65, 403-418 (1939).
- [Brand 95] R. A. Brand, *Normos Mössbauer Fitting Program, User's guide*, Wissenschaftlich Elektronik GmbH, Starnberg (1995).
- [Brand 09] R. A. Brand, F. Hippert, B. Frick, *Condens. Matter* 21, 045405 (2009).
- [Brunet 00] P. Brunet, L. M. Zhang, D. J. Sordélet, L. Besser, J. M. Dubois, *Mater. Sci. Eng. A*, 294-296, 74-78 (2000).

- [BrukerAXS] BrukerAXS, DIFFRACPlus TOPAS: TOPAS 4.2 User Manual, Bruker-AXS GmbH, Karlsruhe, Germany (2008).
- [Chernikov 93] M. A. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli, A. Schilling, H.R. Ott, Phys. Rev. B 48, 3058-3065 (1993).
- [Chittaranjan 91] Chittaranjan, C.M. Kumar, V., Viswanathan, B., Gopinathan, K.P.: Solid State Communications, 79, 69-73 (1991).
- [Cockayne 93] E. Cockayne, R. Phillips, X. B. Kan, S. C. Moss, J. L. Robertson, T. Ishimasa, M. Mori, J. Non-Cryst. Solids 153-154, 140-144 (1993).
- [Cranshaw 74] T. E. Cranshaw, Mössbauer Spectroscopy. Journal of Physics E: Scientific Instruments, (1974).
- [Dolinšek 00] J. Dolinšek, M. Klanjšek, T. Apih, A. Smontara, J. C. Lasjaunias, J. M. Dubois, S. J. Poon, Physical Review B, Vol 62, No. 13, 8862-8870 (2000).
- [Dolinšek 01] J. Dolinšek, M. Klanjšek, T. Apih, J. L. Gavilano, K. Giannò, H. R. Ott, J. M. Dubois, K. Urban, Physical Review B, Vol 64, 024203-1 (2001).
- [Dolinšek 07] J. Dolinšek, S. Vrtnik, M. Klanjšek, Z. Jagličić, A. Smontara, I. Smiljanić, A. Bilušić, Y. Yokoyama, A. Inoue, C. V. Landauro, Phys. Rev. B 76, 54201 (2007).
- [Dubois 00] J. M. Dubois, Mater. Sci. Eng. A 294-296, 4 (2000).
- [Dubois 05] Dubois, J. M. "Useful Quasicrystals", World Scientific: London, 2005.
- [Dubost 86] B. Dubost, J-M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort, M. Audier, Nature 324, 48-50 (1986).
- [Dunlap 89] R. A. Dunlap, R. C. O'Handley, M. E. McHenry, V. Srinivas, Struct. Chem. 2, 501-505 (1989).
- [Duwez 83] P. Duwez. J. Vac. Sci. Technol. B, 1:218–221 (1983).
- [Eberhardt 02] W. Eberhardt, Surface Science, 500, 242 (2002).
- [Faudot 91] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias y M. Harmelin; Mater. Sci. Eng. A133, 338 (1991).

- [Feuerbacher 03] M. Feuerbacher, C. Thomas, and K. Urban, en H. -R. Trebin (Ed.) Quasicrystals - Structure and Physical Properties, Wiley-VCH, pag. 2 (2003).
- [Fung 86] K. K. Fung, C. Y. Yang, X. D. Zou, J. G. Zhao, W. S. Zhan, B. G. Shen, Phys. Rev. Lett. 56, 2060 (1986).
- [Grushko 04] B. Grushko and T. Velikanova, J. Alloys Compd. 367, 58 (2004).
- [Huttunen 04] Elina Huttunen-Saarivirta, J. Alloys Compd. 363, 150-174 (2004).
- [Ishimasa 85] T. Ishimasa, H.-U. Nissen, and Y. Fukano, Phys. Rev. Lett. 55, 511 (1985).
- [Janot 07] C. Janot, "Quasicrystals: A Primer", Clarendon Press: Oxford, 2007.
- [Janssen 07] Janssen, T., Chapuis, G. y de Boissieu, M. "Aperiodic Crystals: From Modulated Phases to Quasicrystals", Oxford University Press: Oxford, 2007.
- [Kataoka 88] N. Kataoka, a. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, Y. Nakamura; Jpn. J. Appl. Phys. 27, 6, L1125-L1127 (1988).
- [Klein 91] T. Klein, C. Berger, D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. Lett. 66, 2907-2910 (1991).
- [Landauro 02] C. V. Landauro, Influence of spectral fine structure on the electronic transport of icosahedral quasicrystals, Tesis de Doctorado, Chemnitz University of Technology, Chemnitz, Alemania, (2002).
- [Laplanche 10] G. Laplanche, A. Joulain, J. Bonneville, V. Gauthier-Brunet, S. Dubois; Mater. Sci. Eng. A 527, 4515 (2010).
- [Lutz 96] D. Lutz, The Industrial Physicist 2, 26-31 (1996).
- [Maciá 01] E. Maciá, Phys. Rev. B 64, 94206, (2001).
- [Matsuo 88] S. Matsuo, T. Ishimasa, H. Nakano, Y. Fukano, J. Phys. F: Met. Phys. 18, L175-L180 (1988).
- [Medina 10] J. Medina, Estudio de las fases amorfas y nanocristalinas del sistema Fe_2Zr obtenidas por técnicas de mecano síntesis, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Mayor de san Marcos, Lima-Perú (2010).
- [Mössbauer 58] R. L. Mössbauer, Naturwissenschaften 45, 538 (1958).

- [Mukhopadhyay 04] N. K. Mukhopadhyay, V. Kurup, V. C. Srivastava, P. B. Joshi, R. K. Mandal, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52-56 (2004).
- [Pillaca 13] M. Pillaca, Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú (2013).
- [Pinto 12] M. Z. Pinto, M. Pillaca y C. V. Landauro; *Revista de Investigación de Física* 15, 121501101 (2012).
- [Pinto 13] M. Z. Pinto, M. Pillaca, C. V. Landauro, J. Quispe-Marcatoma, C. Rojas-Ayala, V. A. Peña Rodríguez and E. Baggio-Saitovitch; *Hyperfine Interact*, DOI 10.1007/s10751-013-0868-8 (2013).
- [Pope 99] A. L. Pope, et al., *Appl. Phys. Lett.* 75, 1854 (1999).
- [Quispe 10] J. Quispe-Marcatoma, C. V. Landauro, M. Taquire, Ch. Rojas Ayala, M. Yaro, V. A. Peña Rodríguez, *Hyperfine Interact.* 195, 105-109 (2010).
- [Rao 04] *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* edited by C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2004).
- [Report IUCR 91] 1991 Report of the Ad Interim Commission on Aperiodic Crystals (www.iucr.org).
- [Rouxel 05] D. Rouxel, M. Gil-Gavatz, P. Pigeat, B. Weber, *Journal of Non-Crystalline* 351, 802-809 (2005).
- [Roy 06] M. Roy, *J. Magn. Magn. Mater.*, 302, 52-55 (2006).
- [Sattler 11] *HANDBOOK OF NANOPHYSICS: Nanotubes and Nanowires* edited by Klaus D. Sattler (CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2011).
- [Schall 02] P. Schall, PhD. thesis, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, (2002).
- [Serena 03] P. A. Serena, A. Correia, "Nanotecnología: El motor de la próxima revolución tecnológica", *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, Núm. 9, 32-42 (2003).

- [Shechtman 84] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984).
- [Sordelet 98] D. J., Sordelet, M. F. Besser, J. L. Logsdon, Mater. Sci. Eng. A 255, 54 (1998).
- [Srinivas 91] V. Srinivas, R. A. Dunlap, Philosophical Magazine B, Vol. 64, 475-484 (1991).
- [Stadnik 89] Z. M. Stadnik, G. Stroink, Phys. Rev. B, Vol. 39, 9797 (89).
- [Sun 07] C. Q. Sun, Progress in Solid State Chemistry, 35, 1 (2007).
- [Takasaki 02] A. Takasaki, K. F. Kelton, J. Alloy. Compd. 347, 295-300 (2002).
- [Tanabe 10] T. Tanabe, S. Kameoka, A. P. Tsai, Appl. Catalysis A, 241-251 (2010).
- [Taquire 09] M. Taquire, Síntesis y caracterización estructural del cuasicristal nanoestructurado $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Mayor de san Marcos, Lima-Perú (2009).
- [Tsai 87] A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1505 (1987) y 27, L1587 (1988).
- [Tsai 92] A. P. Tsai, A. Sato, A. Yamamoto, A. Inoue, T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L970-L973 (1992).
- [Tsai 01] A. P. Tsai, M. Yoshimura, Appl. Catalysis A, 237-241 (2001).
- [Turquier 07] F. Turquier, V. D. Cojocaru, M. Stir, R. Nicula, E. Burkel, Journal of Non-Crystalline Solids, 3417-3420 (2007).
- [Vekilov 05] Yu. Kh. Vekilov, E. I. Isaev, B. Johansson, Solid State Communications 133, 476-475 (2005).
- [Wang 87] N. Wang, H. Chen, and K. H. Kuo, Phys. Rev. Lett. 59, 1010 (1987).
- [Wang 08] Y. Wang, Y. Tian, Y. Wang, H. Geng, Z. Zhang, Intermetallics 16, 121-129 (2008).
- [Web site 1] <http://www.cryst.ehu.es/cryst/visualize.html>
- [Wolf 01] B. Wolf, K. O. Bambauer, P. Paufler, Mater. Sci. Eng. A 298, 284 (2001).

- [Wollf 06] E. L. Wolf, Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. Second Edition (WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2006).
- [Yaro 08] S. M. Yaro, Tesis de Licenciatura, Estudio experimental del cuasicristal $i - Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Mayor de san Marcos, Lima-Perú (2008).
- [Yokoyama 00] Y. Yokoyama, K. Fukaura, H. Sunada, Mater. Trans. JIM 41, 668-674 (2000).
- [Yoshimura 02] M. Yoshimura, A. P. Tsai, J. Alloys Compd. 342, 451 (2002).
- [Zhang 05] L. Zhang, J. Schneider, R. Lück, Intermetallic 13, 1195-1206 (2005).
- [Zijlstra 04] E. S. Zijlstra, J. Kortus, M. Krajčí, Z. M. Stadnik, and K. Bose, Phys. Rev. B 69, 094206 (2004).

Agradecimientos

Primeramente quiero agradecer a mi asesor de tesis Dr. Carlos V. Landauro Sáenz por la confianza que deposito en mí para la realización de este trabajo, también por su valioso tiempo, dedicación y sobre todo paciencia durante todos estos años.

En la misma medida agradezco profundamente a mi madre Lida Vergara por su constante apoyo y aliento, por creer en mí desde que tengo uso de razón hasta el día de hoy, por su inmensurable amor a pesar de la distancia y su inmensa paciencia.

También quiero agradecer a una gran amiga y compañera Mg. Mirtha Pillaca por brindarme su apoyo y aportarme valiosos conocimientos durante la realización de este trabajo y otros expuestos en diversos eventos. Es importante mencionar también a Mg. Leonardo Medrano quien siempre estuvo dispuesto a ayudar en las dudas que tenía. A toda la familia GIMC (grupo de investigación en materia condensada de la UNMSM) por los valiosos aportes, discusiones y por brindarme sus instalaciones durante todo el tiempo que duraron los estudios de maestría.

Finalmente, pero no menos importante quiero agradecer a la asociación **Familia Zuñiga y Rivero** por el apoyo financiero otorgado para los estudios de maestría mediante la Unidad de Post-Grado de la Facultad de Ciencias Físicas, lo cual facilitó el desarrollo del presente trabajo de tesis permitiendo participar en diferentes eventos.